

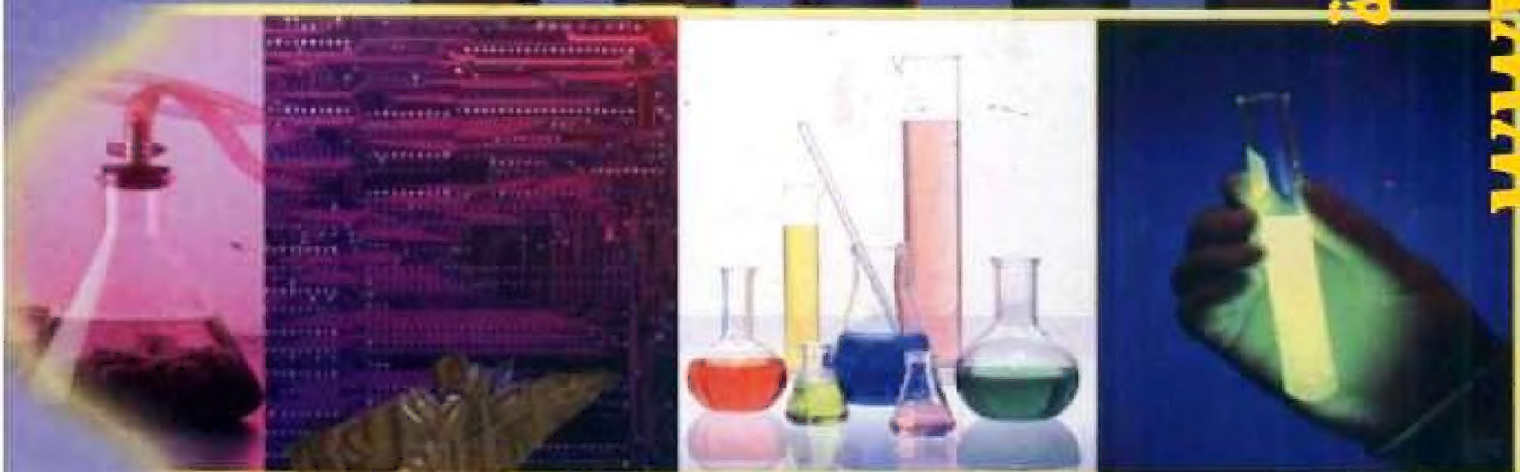
الكيمياء الحركية والكهرلية

دكتور

محمد مجدى عبد الله واصل

منتدى سور الأزبكية

www.books4all.net



منتدى سور الأزبكية

WWW.BOOKS4ALL.NET

<https://www.facebook.com/books4all.net>



الكيمياء الحركية والكهرية

دكتور

محمد مجدى عبد الله واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

كلية العلوم - جامعة الأزهر

الكتاب : الكيمياء الحركية والكهرية
المؤلف : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
رقم الطبعة : الأولى
تاريخ الإصدار : ١٤٢٥ هـ - ٢٠٠٤ م
حقوق الطبع : محفوظة للنشر
الناشر : دار النشر للجامعات
رقم الإيداع : ٢٠٠٣/٥٤٣٩
الترقيم الدولى : I.S.B.N: 977-316-113-7
الكوود : ٢/١٥١

لا يجوز نسخ أو استعمال أى جزء من هذا الكتاب بأى شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من الوسائل (المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد مستقبلاً) سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أشرطة أو أقراص أو حفظ المعلومات واسترجاعها دون إذن كتابى من الناشر...



دار النشر للجامعات - مصر
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
تليفون: ٤٥٠٢٨١٣ - تليفاكس: ٤٥٠٢٨١٢

الكيمياء الحركية والكهربية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

إلى كل الدارسين والباحثين
في مصر والعالم العربي

بسم الله الرحمن الرحيم

مُقَدِّمَةٌ

إن من أهم عوامل النبوغ والتفوق عند الطالب ، هو فهم المادة العلمية فهماً صحيحاً ، ومن أيسر السبل التي تؤدي إلى ذلك هو توافق اللغة التي نشأ عليها وتربى في ظلها مع اللغة التي تكتب بها المادة العلمية .

لذلك أصبح لزاماً علينا أن نقدم المادة العلمية باللغة العربية للحصول على أنواع المعرفة المختلفة .

وتيسيراً على أبنائى الطلاب فى الجامعات والمعاهد العليا وإخوانى الباحثين . أقدم هذا الجهد المتواضع « الكيمياء الحركية والكهربية » والذي يحتاجه عدد كبير من الطلاب والباحثين فى كليات العلوم والتربية والهندسة والزراعة والصيدلة وكليات البنات .

وفى هذا الكتاب حاولت استعراض بعض الموضوعات الأساسية فى الكيمياء الحركية والكهربية بأسلوب دقيق يعمل على تزويد الدارسين والباحثين بالمعلومات الأساسية .

وآمل أن أكون بهذا الجهد المتواضع قد أضفت شيئاً جديداً إلى المكتبة العربية فى مجال الكيمياء الفيزيائية ، وساهمت فى التيسير على الدارسين والباحثين .

والله ولى التوفيق ، ،

القاهرة ٢٠٠٣

دكتور

محمد مجدى عبد الله واصل

أولاً: الكيمياء الحركية

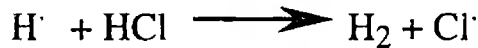
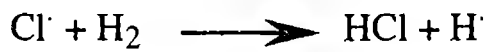
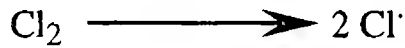
الكيمياء الحركية

مقدمة :

الكيمياء الحركية هي فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآلياتها . وتختلف الكيمياء الحركية عن الديناميكا الحرارية في أن الأخيرة تختص فقط بدراسة الحالة الابتدائية والنهائية لأي نظام - وتهتم بدراسة علاقات الطاقة بين المواد المتفاعلة والناتج في أى تفاعل كيميائي - وهي لا تختص ببحث الميكانيكية التي يتحول بواسطتها النظام من حالة إلى أخرى ولا بالزمن اللازم لهذا التحول . والحركية الكيميائية مكمل للديناميكا الحرارية في إعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة اتزان وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من تفاعلات إلى نواتج .

وليست كل التفاعلات الكيميائية مناسبة لدراسة الحركية فمثلاً كثيراً من التفاعلات الأيونية مثل عمليات التعادل بين حامض قوى وقاعدة قوية تكون سريعة جداً وتعرف بالتفاعلات اللحظية Instantaneous Reactions ومن أمثلتها أيضاً تفاعلات الانفجار وبعض التفاعلات الأخرى مثل
$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$
 تتم أيضاً بسرعة كبيرة جداً لدرجة لا يمكن معها تعيين سرعتها أو لابد من اتباع طرق معينة خاصة لتعيينها . وبعض التفاعلات الأخرى بطيئة جداً لدرجة أنه يلزم بعض الشهور أو السنوات لملاحظة أى تغير ملموس عند درجة الحرارة العادية ومن أمثلة هذه التفاعلات اتحاد الهيدروجين والأكسجين ليعطى الماء في غياب أى عامل مساعد . وتقع كل هذه التفاعلات الأخرى التي يمكن قياس سرعتها بسهولة بين هذين النوعين من التفاعلات وتشمل هذه المجموعة تفاعلات غازية كثيرة وتفاعلات في المحاليل تتضمن مواد عضوية وغير عضوية .

ولا يمكن حالياً التنبؤ بسرعة التفاعلات الكيميائية من الوجهة النظرية البحتة إلا في أبسط التفاعلات التي عرفت حتى الآن ولهذا فإنه يجب تعيين سرعة التفاعلات الكيميائية عملياً كل على حدة وغالباً ما تكون التفاعلات الكيميائية معقدة ، ويعتقد أن معظمها يتكون من سلسلة من التفاعلات الأولية البسيطة التي تكون في مجموعها التفاعل العام .. فمثلاً من المعروف أن تكون كلوريد الهيدروجين من الهيدروجين والكلور بالخطوات الأولية الآتية :



وعندما تؤخذ هذه الخطوات في مجموعها لأي تفاعل فإنها تعرف بميكانيكية التفاعل .

سرعة التفاعل :

يعبر عن سرعة أى تفاعل كيميائي بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل العام وتعرف السرعة بأنها « المعدل الزمني للتغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة » ففي التفاعل : $2 \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{A}_2\text{B}$ يعبر عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني لاختفاء المادة A ، كما يلي :

$$(1) \quad \text{المعدل الزمني لاختفاء المادة (A)} = \frac{-d c_A}{dt} \dots\dots\dots$$

حيث c_A تركيز المادة (A) في زمن قدره (t) وتعني الإشارة السالبة أن تركيز A يتناقص مع الزمن ويمكن التعبير عن السرعة أيضاً باختفاء المادة B :

$$(2) \quad \text{المعدل الزمني لاختفاء المادة (B)} = \frac{-d c_B}{dt} \dots\dots\dots$$

كما يمكن التعبير عن السرعة بمعلومية تكوين الناتج $A_2 B$ بواسطة :

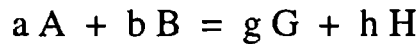
$$\text{سرعة تكوين } (A_2 B) = \dots\dots\dots + \frac{d c_{A_2 B}}{dt} \dots\dots\dots (3)$$

حيث تعنى الإشارة الموجبة أن تركيز $A_2 B$ يزيد مع الزمن وتستعمل هذه المشتقات لأن سرعة التفاعلات غالباً ما تتغير مع الزمن واستعمال تركيز المادة بدلاً من كميتها في تعريف السرعة يجعلها من الخصائص التي لا تتأثر بحجم النظام (Intensive property) .

ويتضح من المثال السابق أن سرعات التفاعل المعبر عنها بالمعادلات 1, 2, 3 ليست متساوية لأن سرعة اختفاء المادة A هي ضعف سرعة اختفاء المادة B وكذلك ضعف سرعة تكوين الناتج $A_2 B$ ولهذا يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بواسطة أحد المشتقات المتكافئة الآتية :

$$(4) \dots\dots\dots - \frac{d c_A}{dt} = - \frac{2 d c_B}{dt} = \frac{2 d c_{A_2 B}}{dt}$$

ولهذا السبب فإنه من المهم أن تحدد المادة التي تؤخذ في الاعتبار عند التعبير عن السرعة التي قد تختلف من مادة إلى أخرى في نفس التفاعل ، وفي الحالة العامة يمكن كتابة المعادلة العامة التالية :



ومن السهل أن نستنتج :

$$(5) \dots\dots \frac{1}{a} \left(- \frac{d c_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(- \frac{d c_B}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d c_G}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d c_H}{dt} \right)$$

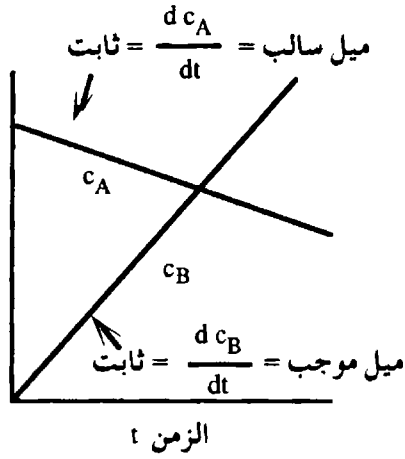
ويستحسن استعمال وحدات التركيز المكافئ بدلاً من التركيز الجزيجرامي في التعبير عن السرعة فإذا كانت x هي عدد المكافئات في اللتر التي تتفاعل في الزمن t فإن $\frac{d x}{d t}$ هي التعبير الأنسب .

وبجانب التغير في التركيز فإن هناك متغيرات أخرى يمكن استعمالها في

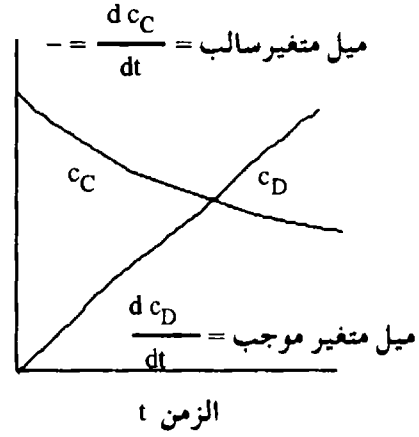
التعبير عن السرعة مثل الضغط في حالة التفاعلات الغازية والدوران الضوئي في حالة التفاعلات التي تتضمن مواداً نشطة ضوئاً وتعتمد هذه المتغيرات دائماً على تركيز المواد المتفاعلة اعتماداً خطياً في العادة ولهذا يمكن أن تعامل كأنها مكافئة للتركيز .

ويمكن تفهم معنى سرعة التفاعل بوضوح أكثر إذا درست بيانياً - نفرض أن العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والناجمة مع الزمن هي علاقة خطية بالنسبة لتفاعل مثل $A \longrightarrow B$ كما هو مبين بالشكل رقم (١) ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني للتغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الناجمة (وتساوى السرعتين $-\frac{dc_A}{dt}$ و $+\frac{dc_B}{dt}$) يميل كل من الخطين A و B على التوالي وبما أن العلاقة خطية فإن الميل يكون ثابتاً ولهذا فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على الزمن وحيث إن السرعات ثابتة لهذا التفاعل فإنها لا تعتمد أيضاً على تركيز المواد المتفاعلة والناجمة بالرغم من تغيرهما أثناء التفاعل وكما سنرى فيما بعد يعتبر هذا التفاعل من التفاعلات ذات الرتبة صفر .

وإذا اعتبرنا تفاعلاً آخر : $C \longrightarrow D$ لا تكون فيه العلاقة بين التركيز والزمن علاقة خطية بل في صورة منحنى كما هو مبين في شكل (١ b) ويلاحظ أن ميل المنحنى يتغير باستمرار مع الزمن وبما أن الميل يساوى السرعة فإن الأخيرة تتغير أيضاً مع الزمن ومع تركيز المواد المتفاعلة والناجمة وكما سنرى فيما بعد أن هذه التفاعلات ليست من رتبة الصفر .



(a)



(b)

شكل رقم (١)

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية على عدة عوامل أهمها ما يلي :

١ - **طبيعة المواد المتفاعلة** : تتغير السرعة من تفاعل إلى آخر تبعاً للحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة (غاز - سائل - صلب) ونوعها (أيون - جزئى متعادل - شق حر) وأيضاً تبعاً لتركيبها الكيميائى .

٢ - **درجة الحرارة** : تزداد سرعة التفاعل فى معظم الأحيان بزيادة درجة الحرارة وقد وجد أنه فى حالات كثيرة تتضاعف سرعة التفاعل مرتين أو ثلاث مرات لكل زيادة فى درجة الحرارة قدرها ١٠ ° م .

٣ - **التركيز** : فى معظم الحالات تكون سرعة التفاعل الكيميائى دالة لتركيز بعض أو كل المواد المشتركة فى التفاعل (مواد متفاعلة وناجمة) ولكن فى العادة المواد المتفاعلة فقط . والزيادة فى تركيز المواد المتفاعلة عموماً تزيد من سرعة التفاعل ويجب أن نضع فى الاعتبار أن سرعة أى تفاعل لا تظل ثابتة طوال سير التفاعل ولكنها تكون أعلى ما يمكن فى البداية ثم تقل تدريجياً مع الزمن كلما استهلكت المواد المتفاعلة ومن الوجهة النظرية تحتاج سرعة التفاعل

إلى وقت لا نهائى لكى تصل إلى الصفر . وعملياً فإن السرعة تصبح أقل ما يمكن بعد فترة معينة عندها يصبح من المستحيل قياس سرعة التفاعل .

٤ - الضغط والحجم : عند دراسة التفاعلات الغازية نجد أنه من الممكن تثبيت حجم النظام أو ضغطه ، وأبسط طريقة هى تثبيت النظام الغازى فى الوعاء الحاوى له ثم ندرس الزيادة فى الضغط مع الزمن وهى غالباً ما تكون دالة مباشرة للتغير فى التركيز مع الزمن . وفى التفاعلات التى تتم فى الأنظمة السائلة والصلبة يسهل التحكم فى الضغط .

٥ - العوامل المساعدة : يتأثر عدد كبير من التفاعلات بوجود كميات صغيرة جداً من مواد لها القدرة على إسراع أو إبطاء سرعة هذه التفاعلات . وتسمى هذه المواد بالعوامل المساعدة وتعرف التفاعلات التى تتأثر بها بالتفاعلات المحفزة (Gatalyzed Reactions) ويطلق على هذه الظاهرة اسم الحفز . Catalysis

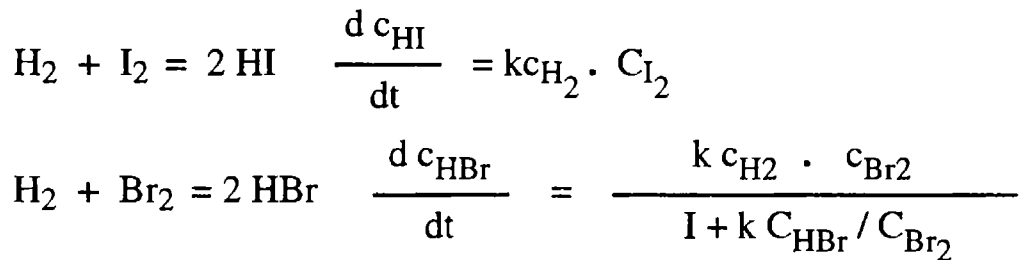
ويعرف العامل الحافز بأنه المادة التى تستعمل أثناء تفاعل كيميائياً ولكنها تسترد فى نهاية التفاعل دون أن تتأثر كيميائياً . أى أن العامل المساعد يتدخل فى التفاعل فى أحد مراحله المتوسطة فقط ولكنه يسترد فى النهاية كما كان . وإذا سبب العامل المساعد زيادة فى سرعة التفاعل فإنه يسمى عامل مساعد موجب وإذا سبب نقصاً فى السرعة فيعرف بالعامل المساعد السالب .

٦ - وسط التفاعل : يكون للوسط الذى يتم فيه التفاعل فى حالة التفاعلات السائلة تأثيراً كبيراً على السرعة وقد وجد أن تغيير المذيب يمكن أن يغير من سرعة التفاعل السائل إلى عدة أضعافها ومن الأمثلة المشهورة لهذه الحالة تفاعل يوديد الإيثيل مع ثلاثى ميثيل أمين لتكوين ملح أمونيومى رباعى . وجد أن سرعة التفاعل تزداد إلى 1000 ضعف إذا تغير المذيب من الهيكسان الحلقى إلى النيتروبنزين عند نفس الظروف .

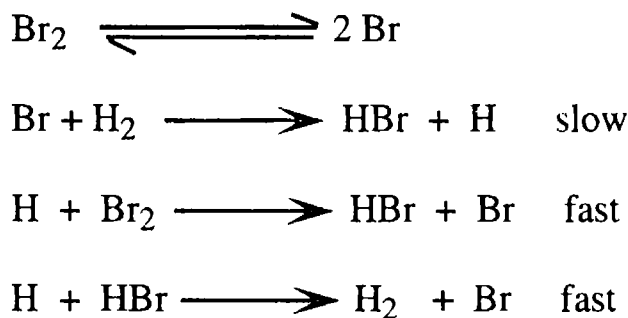
٧ - **السطح** : يطلق اصطلاح التفاعلات المتجانسة على كل التفاعلات التي تتم في حالة طبيعية واحدة (غازية أو سائلة) وهي عموماً حالة معظم التفاعلات البسيطة التي تتم في المحاليل - أما التفاعلات التي تتم فقط على سطح الانفصال بين حالتين مختلفتين فتسمى بالتفاعلات غير المتجانسة .

قانون السرعة : (Rate Expression)

تسمى العلاقة الأساسية بين السرعة والتركيز بقانون السرعة أو بالمعادلة الحركية وعموماً لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة لأي تفاعل بمجرد معرفة المعادلة الكيميائية الموزونة فمثلاً بالرغم من أن التفاعل بين الهيدروجين وكل من اليود أو البروم يتبع نفس المعادلات الكيميائية إلا أن قانون السرعة يختلف اختلافاً تاماً في الحالتين :



ويفسر هذا الاختلاف في معادلة السرعة بالاختلاف في ميكانيكية كل من التفاعلين - ففي حالة الهيدروجين واليود يتم التفاعل عن طريق صدمات ثنائية بين جزيء واحد من كل منهما أما في حالة الهيدروجين والبروم فإن التفاعل يتم بصورة معقدة تتضمن أولاً تفكك جزيئات البروم إلى ذرات يتبعها تفاعل بين هذه الذرات وبين الجزيئات كما يلي :



ويتضح من الأمثلة السابقة أنه لا يمكن التنبؤ بميكانيكية التفاعل اعتماداً على التفاعل الكلى فقط .

الطرق العملية لقياس سرعة التفاعل :

يمكن تعيين سرعة التفاعل بدراسة التركيز كدالة للزمن ويتم هذا عند درجة حرارة ثابتة حيث يحضر مخلوط التفاعل بتركيزات ابتدائية معينة ويوضع فى حمام ذى درجة حرارة ثابتة وتقاس الزيادة فى تركيز المواد الناتجة أو النقص فى تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن باستعمال طريقة مناسبة ومن هذه النتائج يمكن استنتاج السلوك الحركى للتفاعل وكذلك قانون السرعة . ويمكن دراسة اعتماد السرعة على درجة الحرارة بإعادة العملية عدة مرات عند درجات حرارة مختلفة .

وهناك طريقتان لتعيين تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة وهما الطريقة الكيميائية والطريقة الطبيعية :

الطريقة الكيميائية : وتتضمن التعيين المباشر لتركيز أحد المواد

المتفاعلة أو الناتجة باستعمال التحليل الحجمى أو الوزنى وتفضل الأولى لسرعتها فتؤخذ عينات من التفاعل عند فترات زمنية معينة ثم يوقف التفاعل فى هذه العينات وتحلل لتعيين التركيز . وإيقاف التفاعل أو إبطاء سرعته إلى أدنى حد ممكن فى العينات المأخوذة عامل هام جداً فى دراسة السرعة . ويتم هذا بواسطة عمل تغير مفاجئ مثل خفض درجة الحرارة بتبريد العينة تبريداً سريعاً أو إزالة العامل المساعد أو إضافة مانع لحدوث التفاعل أو انتزاع مادة متفاعلة . فإذا كانت المادة المراد تعيين تركيزها قاعدية يمكن معايرتها بواسطة حامض قياسى وإذا كانت - المادة - كلوريد متأين يمكن معايرتها بمحلول نترات فضة قياسى وهكذا .

ومن مزايا الطريقة الكيميائية للتحليل أنها تعطى القيمة المطلقة للتركيز ولكنها ليست أحسن الطرق للحصول على نتائج دقيقة لأنها تخلط بمخلوط التفاعل وكذلك لأنها تستغرق وقتاً معيناً فى عملية إيقاف التفاعل فى العينة .

الطريقة الطبيعية : وتعتبر هذه الطرق كلما أمكن تطبيقها أكثر ملائمة من الطريقة الكيميائية لأنها تتجنب عيوب الطريقة الكيميائية . وفي الطريقة الطبيعية يدرس التفاعل باستعمال خاصية طبيعية معينة تتغير مع الزمن ويمكن بواسطتها حساب درجة التركيز .

فمثلاً في التفاعلات الغازية المصحوبة بتغير في الحجم فإن أنسب خاصية يمكن دراستها هي التغير في الضغط عند ثبوت الحجم أو التغير في الحجم عند ثبوت الضغط وتستعمل الطريقة الأخيرة أحياناً في بعض الأنظمة السائلة المصحوبة بزيادة في الحجم . وأيضاً إذا كانت المواد المتفاعلة أو الناتجة لها القدرة على أن تدير مستوى الضوء المستقطب أى إذا كانت المواد نشطة ضوئياً فإن التغير في التركيز مع الزمن يمكن أن يدرس بقياس مدى التغير في درجة النشاط الضوئي للمخلوط المتفاعل ومن الطرق الطبيعية الأخرى التى يمكن استعمالها التوصيل الكهربائي ، معامل الانكسار ، التصاعد الغازي ، التحليل الطبقي ، التحليل اللوني ، اللزوجة ، التشتت الضوئي ، الرسم القطبي ، الحساسية المغناطيسية ، الطيف الكتلي ، ثابت العزل .

وتمتاز الطريقة الطبيعية للتحليل بأنها سريعة بحيث يمكن بواسطتها تسجيل عدة قراءات عملية في وقت محدود . وتؤخذ هذه القياسات عادة في نفس الوعاء الحاوي للتفاعل بدون أخذ عينات وهكذا يمكن تجنب الخطأ في قياس هذه العينات .

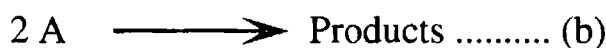
ومن عيوب هذه الطريقة أنها لا تعطى قيمة مباشرة للتركيز المطلق كما أن الأخطاء الناتجة من التفاعلات الجانبية المصاحبة للتفاعل الأساسى تظهر بوضوح في هذه الطريقة .

رتبة وجزيئية التفاعلات : Order and Molecularity of Reactions

١ - رتبة التفاعل : يعبر عن التغير فى سرعة التفاعل مع التغير فى تركيز المواد المتفاعلة بواسطة قانون فعل الكتلة . وينص هذا القانون على أنه « تتناسب سرعة التفاعل فى أى لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أس يساوى عدد جزيئات كل مادة داخلية فى التفاعل فمثلاً بالنسبة للتفاعل :



تناسب سرعة التفاعل مع C_A ، وبالنسبة للتفاعلات :



تناسب سرعة التفاعل مع $C_A^2 \cdot C_B$ ، $C_A \cdot C_B$ على التوالى .

وكذلك بالنسبة للتفاعلات :



تناسب السرعة مع $C_A^2 \cdot C_B$ ، $C_A \cdot C_B^2$ على التوالى .

ويتضح مما سبق أن السرعة تختلف باختلاف نوع التفاعل وعدد الجزيئات الداخلية فيه عند ثبوت درجة الحرارة . وللتمييز بين هذه التفاعلات يستعمل الاصطلاح المعروف برتبة التفاعل وتعرف رتبة التفاعل الكيميائى أنها « مجموع الأسس التى ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة فى معادلة السرعة » أو « عدد الجزيئات أو الذرات التى تعتمد على تركيزها سرعة التفاعل » . فإذا كانت معادلة السرعة كالتالى :

$$- \frac{dc}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

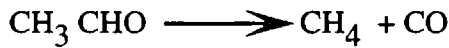
حيث k هي ثابت فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمكونات المنفردة هي :

n_1, n_2, n_3 إلخ ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

وعلى هذا فإن التفاعل (a) يسمى تفاعلاً من الرتبة الأولى والتفاعلات (b) و (c) من الرتبة الثنائية والتفاعلات (d) و (e) من الرتبة الثالثة .

٢ - جزيئية التفاعل : تعرف جزيئية التفاعل بأنها « عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل » . ويلاحظ في الأمثلة من (a) إلى (e) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل - فالتفاعل الأول عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية والتفاعلات الثانية والثالث عبارة عن تفاعلين من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية - أما التفاعلات الخامس والسادس فهي تفاعلات من الرتبة الثالثة وثلثية الجزيئية . وبالرغم من أن هذا التشابه يلاحظ في التفاعلات الكثيرة إلا أنه ليس قاعدة عامة . فمثلاً بالنسبة للتفاعلات الآتية :



نتوقع أن يكون التفاعل الأول من الرتبة الأولى والثاني من الرتبة الثالثة . ولكن حقيقة وجد أن التفاعلين هما من الرتبة الثانية . وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئته فإنه يجب التمييز بينهما وعلى هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية إلخ . إذا كانت عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هي جزئ واحد أو اثنين ... إلخ على التوالي . أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

أمثلة :

١ - تحليل الفوسجين :

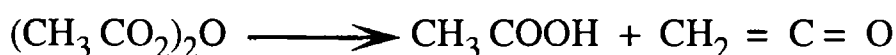


ويعبر عن السرعة بالمعادلة :

$$\frac{d x}{d t} \quad \text{Rate} = \quad = - k C_{\text{COCl}_2}$$

تناسب سرعة التفاعل مع تركيز الفوسجين مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادى الجزيئية لأنه يتضمن جزيء واحد فقط .

٢ - التحليل الحرارى لأندريد الخليك :



ومعادلة السرعة هي :

$$\text{Rate} = - k C_{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادى الجزيئية .

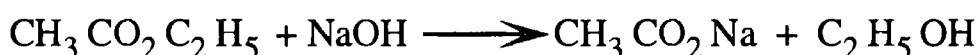
٣ - تحليل خامس أكسيد النيتروجين :



$$\text{Rate} = - k C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادى الجزيئية .

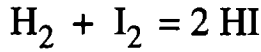
٤ - التميؤ القاعدى لأى استر كحولات الإيثيل مثلاً :



$$\text{Rate} = - k C_{\text{aster}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائى الجزيئية .

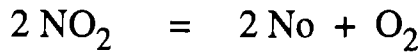
٥ - التفاعل بين اليود والأيدروجين :



$$\text{Rate} = -k C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}$$

وهذا التفاعل من الدرجة الثانية وثنائي الجزيئية .

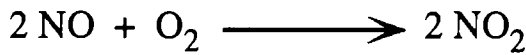
٦ - تحلل فوق أكسيد النتروجين :



$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}_2}^2$$

والتفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية .

٧ - أكسدة أكسيد النيتريك : (عكس التفاعل السابق)



$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلثي الجزيئية .

٨ - التفاعل بين أكسيد النيتريك والبروم :

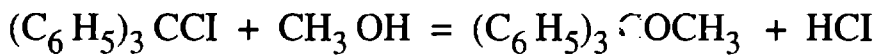


$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Br}}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلثي الجزيئية .

٩ - وكما ذكر من قبل فإنه لا يشترط أن تتساوى رتبة التفاعل والجزيئية .

ومن أمثلة ذلك تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول :



وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل

ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالآتي :

$$\text{Rate} = -k C_{(\text{C}_6\text{H}_5)_3} \cdot \text{CCl} \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2$$

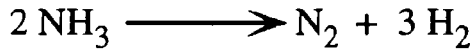
١٠- تحليل هيبوكلوريت البوتاسيوم :



والتفاعل من الرتبة الثانية وثلاثى الجزيئية .

$$\text{Rate} = -k C_{\text{KClO}}^2$$

١١- تحليل غاز الأمونيا فى وجود عامل مساعد (موليبدنيوم ساخن) :

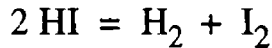


التفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من الرتبة صفر وهذا سيوضح بالتفصيل فيما

بعد .

$$\text{Rate} = -k C_{\text{NH}_3}^2 = -k$$

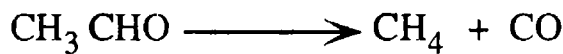
١٢- تنطبق الحالة السابقة على التفاعل :



الذى يتم على سطح الذهب كعامل مساعد .

١٣- يمكن أن تكون رتبة التفاعل كسراً مثل التحلل الحرارى للإستالدهيد

فى الحالة الغازية عند درجة ٤٥٠ ° م تحت ظروف معينة :

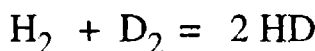


تفاعل أحادى الجزيئية ولكنه ليس من الرتبة صفر ووجد أن رتبة تساوى

: ٢ / ٣

$$\text{Rate} = -k C_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$$

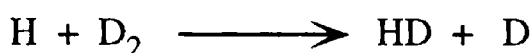
١٤- التفاعل بين الهيدروجين والديوتيريوم (الهيدروجين الثقيل) :



الذى يتم بميكانيكية الهيدروجين الذرى وتساوى الرتبة ٢ / ٣ :

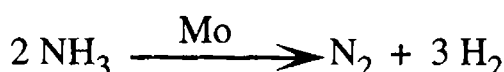
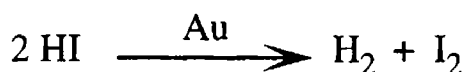
$$\text{Rate} = -k C_{\text{H}_2}^{1/2} C_{\text{D}_2}$$

أى أن التفاعل الكيميائى يكون كالاتى :



تفاعلات الرتبة صفر : Zero - Order Reactions

هى التفاعلات التى لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ومن أمثلتها تحلل يوديد الهيدروجين والأمونيا على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم على التوالى .



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح المعدن المستعمل كعامل مساعد والذى يحدث عليه التفاعل يتغطى تماماً بالجزئيات المتفاعلة . وعلى هذا فإن الزيادة فى ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أى تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أى أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر . وبالنسبة لمادة متفاعلة A مثلاً تكون معادلة التفاعل :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k C = k \quad (1)$$

حيث k هى ثابت السرعة للتفاعل ويجب ملاحظة أن سرعة التفاعل تظل ثابتة مع الزمن .

وأيضاً إذا كان تركيز المادة المتفاعلة كبيراً جداً لدرجة أن سير التفاعل لا يؤثر على تركيزها أى يستهلك منها كمية صغيرة جداً فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ففى هذه الحالة يمكن اعتبار أن تركيز المادة المتفاعلة يظل ثابتاً بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة تكون الناتج بمعادلة السرعة الآتية :

$$\frac{d x}{d t} = k \quad \text{.....} \quad (2)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (2) نجد أن :

$$X = k t + \Theta \quad \text{.....} \quad (3)$$

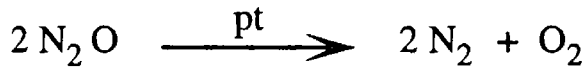
حيث Θ هي ثابت التكامل وبإجراء التكامل لنفس المعادلة بين الحدود .

$x = \text{صفر}$ عند زمن $t = \text{صفر}$ ، $x = \dots$ عند زمن مقداره t نحصل على :

$$X = k t \quad \text{.....} \quad (4)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة صفر يزداد تركيز الناتج مع الزمن ويجب ملاحظة أن وحدات ثابت السرعة k بالنسبة للتفاعلات من الرتبة صفر هي تركيز / زمن أى تساوى جزيجرام / لتر ثانية .

ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل أكسيد النيتروز على سطح البلاتين الساخن :



وكذلك الاتحاد الكيميائى الضوئى بين الهيدروجين والكلور فى وسط مائى .



وهى تفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من رتبة الصفر لأن الماء يكون مشبعاً بالغازات المتفاعلة .

تفاعلات الرتبة الأولى First - Order Reactions :

وهى التفاعلات التى تعتمد فيها السرعة على تركيز مادة متفاعلة واحدة فقط ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادة A مرفوعاً إلى أس واحد وتكتب المعادلة الرياضية التي تمثل معدل اختفاء المادة A مع الزمن كالآتي :

$$-\frac{d c_A}{dt} = k c_A \dots\dots\dots (9)$$

حيث ثابت السرعة للتفاعل من الرتبة الأولى وهو يساوى سرعة التفاعل عندما يكون التركيز مساوياً للوحدة وحيث إن قيم كل من c_A ، $\frac{d c_A}{dt}$ لها وحدات تركيز / زمن ، تركيز على التوالي فإن $k - (dc_A / dt) / c_A$ فإن تكون وحداتها عبارة عن مقلوب الزمن . أى (زمن)^{-١} . وعلى هذا فإنه بالنسبة لتفاعلات الرتبة الأولى تكون k ثابت مميز للتفاعل ولا تعتمد على وحدات التركيز المستعملة .

وللحصول على تعبير يربط العلاقة بين تركيز المادة المتفاعلة والزمن يجب إجراء التكامل للمعادلة (9) والذي يتم بضرب الطرفين فى c_A / dt .

$$\int \frac{d c_A}{c_A} = -k \int dt \dots\dots\dots (10)$$

وتسمى هذه العملية بفصل المتغيرات لأن كلاً من طرفي المعادلة (10) يحتوى على دوال لمتغير واحد وبإجراء التكامل :

$$\ln c_A = -k t + \Theta \dots\dots\dots (11)$$

حيث Θ هى ثابت التكامل وباستعمال اللوغاريتمات للأساس (١٠)

نحصل على :

$$\log c_A = -\frac{k t}{2.303} + \frac{\Theta}{2.303} \dots\dots (12)$$

وتعطى المعادلة (12) تركيز المادة عند زمن معين t ويمكن استبعاد ثابت التكامل إذا أجرينا التكامل بين الحدود c_{A1} عند زمن t_1 ، c_{A2} عند زمن t_2 أى أن تركيز A عند t_1 يكون c_{A1} وعند t_2 يكون c_{A2} ويعطى هذا التكامل المعادلة الآتية :

$$\left[\ln c_A \right]_{c_{A1}}^{c_{A2}} = -k \left[t \right]_{t_1}^{t_2}$$

$$\ln c_{A_2} - \ln c_{A_1} = k (t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = k (t_2 - t_1) \dots\dots\dots (13)$$

ويمكن تمثيل التركيز c_{A_1} عند زمن t_1 بالتركيز الابتدائي c_{A_0} عند زمن t = صفر وكذلك التركيز c_{A_2} بالقيمة C_A المتبقية عند زمن $t_2 = t$ ، وتصبح المعادلة (13) كالآتي :

$$\ln \frac{c_{A_0}}{c_A} = kt \dots\dots\dots (14 - a)$$

$$\log \frac{c_{A_0}}{c_A} = \frac{k}{2.303} t \dots\dots\dots (14)$$

$$\log \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log C_A = - \frac{k}{2.303} + \log C_{A_0} \dots\dots\dots (14 - b)$$

ويمكن التعبير عن قانون السرعة بطريقة أخرى كالآتي :
إذا كانت a هي التركيز الابتدائي للمادة A ، X تركيز المادة المستهلكة عند زمن t فإن $(a - x)$ تمثل تركيز المادة A عند زمن t وبالتعويض في المعادلة (9) نحصل على :

$$- \frac{d(a - x)}{dt} = k(a - x) \dots\dots\dots (15)$$

$$- \frac{da}{dt} - \left(- \frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (16)$$

وذلك لأن $\frac{da}{dt}$ تساوى صفراً حيث إن a ثابت ومن المعادلات (15) ، (16) .

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \dots\dots\dots (17)$$

وفي المعادلة (17) يلاحظ أن $\frac{dx}{dt}$ كمية موجبة لأن X تزداد مع الزمن .
وفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل للمعادلة (17) بين الحدود $X = 0$ عند زمن $t = 0$ ، $X = X$ عند زمن t .

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = -k \int_0^t dt$$

$$\left[-\ln(a-x) \right]_0^t = \left[kt \right]_0^t$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \text{.....} \quad (18-a)$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t \quad \text{.....} \quad (18)$$

$$\log \frac{a-x}{a} = - \frac{k}{2.303} t$$

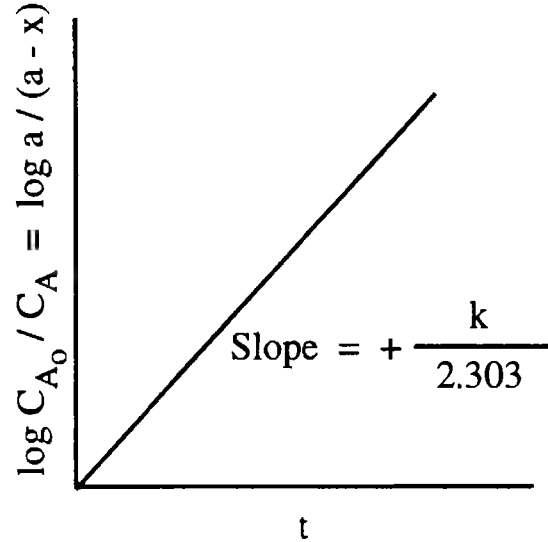
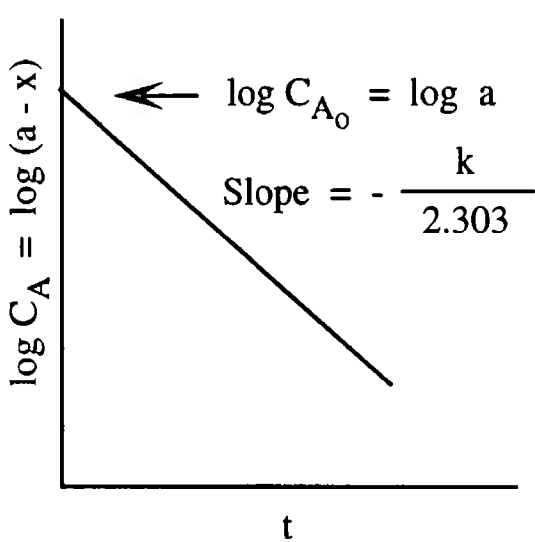
$$\log(a-x) = \frac{-k}{2.303} t + \log a \quad \text{.....} \quad (18-b)$$

والمعادلات (18-a) , (18) , (18-b) تمثل كل منها المعادلة الحركية للتفاعل من الرتبة الأولى ويلاحظ أن المعادلات (18-a) , (18-b) مطابقة تماماً للمعادلات (14-b) , (14-a) على التوالي حيث إن $a = c_{A_0}$, $(a-x) = c_A$.

ويتضح من المعادلات (14-b) , (18-a) أن العلاقة البيانية بين $\log c_A$ أو $\log(a-x)$ والزمن تعطى خطاً مستقيماً له ميل سالب يساوى $-\frac{k}{2.303}$ أى أن k يمكن الحصول عليها من المعادلة :

$$k = -2.303 \times \text{Slope} \quad \text{.....} \quad (19)$$

ويعطى تقاطع هذا الخط مع المحور العادى (عند $t=0$ صفر) التركيز الأولي للمادة A أى C_{A_0} أو a كما هو مبين فى الشكل رقم (2) أى أنه للتعين إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى أم لا ترسم العلاقة بين $\log C_A$ والزمن فإذا نتج خط مستقيم يمكن أن يكون التفاعل من الرتبة الأولى .



ويستنتج من المعادلات (14) ، (18) أن رسم العلاقة بين $\log \frac{C_{A_0}}{A_C}$ أو $\log \frac{a}{(a-x)}$ مع الزمن يعطى خطأ مستقيماً له ميل موجب يمر بنقطة الأصل . ويساوى هذا الميل $k / 2.303$ كما يتضح فى الشكل رقم (٣) .

فترة نصف العمر ، Half Life Period

تعرف فترة نصف العمر لأى تفاعل بأنها « الزمن اللازم لكى ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية » أو « الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل » أى عندما تصبح $x = a/2$ وبالتالي عندما تصبح القيمة المتبقية $(a - x)$ تساوى $a/2$.

وبالتعويض عن x بالقيمة $a/2$ وعن t بالقيمة $t_{1/2}$ فى المعادلة (18) نحصل

$$t_{1/2} = \frac{I}{k} \ln \frac{a}{a - a/2} \quad \text{على :}$$

$$= \frac{I}{k} \ln 2 \quad \frac{2.303}{k} \log 2$$

$$= \frac{2.303}{k} \times 0.3010$$

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad (20)$$

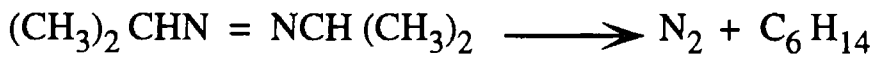
ومن الواضح أن هذا التعبير لا يحتوى على a أى أن فترة نصف العمر لأى تفاعل من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الأولى وبتعبير آخر فإن التفاعل من الدرجة الأولى يستغرق نفس الزمن لإتمام نصف التفاعل مهما كانت قيمة التركيز الأولى كبيرة أو صغيرة .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الأولى :

(أ) **تفاعلات غازية من الرتبة الأولى :** ومن أمثلتها التحلل الحرارى لأكسيد النيتريك وخامس أكسيد النتروجين والأثيرات الأليفاتية ومركبات الآزو والأمينات وبروميد الإيثيل وفيما يلى شرح لبعض هذه التفاعلات .

١ - التحلل الحرارى للأزوأيزوبروبان Azoisopropane :

يتحلل هذا المركب إلى الهكسان والنتروجين طبقاً للمعادلة :



بين درجات الحرارة ٢٥٠ ، ٢٩٠ °م وتدرس سرعة التفاعل بقياسات الضغط والمعلومات الضرورية هنا هي الضغط الأولى للمادة المتفاعلة والضغط الكلى للنظام عند مراحل التحلل المختلفة ويمكن حساب ثابت السرعة كالاتى : نفرض أن P_i هي الضغط الأولى للمادة المتفاعلة ، P هي الضغط الكلى ، P_A هي ضغط المادة المتفاعلة ، x هي النقص فى ضغط المادة المتفاعلة وكلها عند زمن t . وعلى هذا فإن عند كل مرحلة من التفاعل :

$$P_A = P_i - x , P_{\text{N}_2} = P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = x$$

ويكون الضغط الكلى للنظام :

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_{\text{N}_2} + P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \\ &= (P_i - x) + x + x \\ &= P_i + x \end{aligned}$$

ومن هذه المعادلة نجد أن : $x = P - P_i$

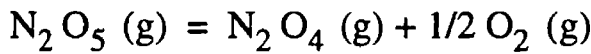
وبالتعويض بهذه القيمة عن x نحصل على :

$$\begin{aligned} P_A &= P_i - x \\ &= P_i - (P - P_i) \\ &= 2 P_i - P \end{aligned}$$

وحيث إن a في المعادلة (18 - a) تتناسب مع P_i ، كذلك $(a - x)$ تتناسب مع P_A يكون التعبير عن السرعة كالآتي :

$$\begin{aligned} k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{P_A} \\ &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{2 P_i - P} \end{aligned}$$

٢ - تحليل خامس أكسيد النتروجين ،



الضغط الجزئي لخامس أكسيد النتروجين المتحلل (x) = ضعف الضغط الجزئي للأكسجين المتكون عند أى وقت معين ومع ملاحظة التعقيد الناتج من تحليل رابع أكسيد النتروجين المتكون :



يمكن حساب الضغط الجزئي للأكسجين من الضغط الكلى للنظام أثناء سير التفاعل . وبتطبيق المعادلة (18) يتضح أن ثابت السرعة لا تتغير قيمته تقريباً في الأزمنة المختلفة وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

(ب) تفاعلات الرتبة الأولى في المحاليل :

هذه التفاعلات مثل تحليل خامس أكسيد النتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون كمذيب وتحلل حامض المالونيك وثلاثي كلورو الخليك في المحاليل المائية وكذلك تفكك أملاح الديازونيوم في الماء وفيما يلي سنورد شرحاً لبعض هذه التفاعلات .

١ - تحليل البنزين ديازونيوم كلوريد في الماء :

Benzene Diazonium Chloride

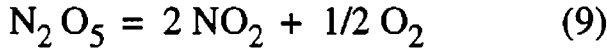
وهذا المركب $C_6H_5N=NCl$ يوجد فقط في المحاليل المائية ويتحلل بالتسخين معطياً غاز النتروجين . ويؤخذ حجم النتروجين المتكون كمقياس للنقص في تركيز المركب . يسخن محلول من هذا الملح بسرعة إلى الدرجة المطلوبة ثم يسمح للتفاعل أن يتم في حمام ذي درجة حرارة ثابتة . ويدرس التفاعل بقياس حجم النتروجين الناتج (V) بعد فترات زمنية مختلفة ولاستكمال النتائج المطلوبة بحسب التركيز الأولي (معبراً عنه بالسنتيمتر المكعب من غاز النتروجين ويرمز إليه بالرمز V_0) من كمية المادة الأصلية . وبحسب ثابت السرعة كالاتي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_0-V}$$

ويحسب ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم من رسم $\log (V_0 - V)$ مع الزمن وعند درجة حرارة $50^\circ C$ وكمية من المادة المتفاعلة تكافئ ٥٨,٣ سنتيمتر مكعب من النتروجين تكون القيمة كالاتي :

$$\begin{aligned} k &= -2.303 \times (\text{Slope}) \\ &= -2.303 \times (-0.0303) \\ &= 0.0709 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

٢ - تحليل خامس أكسيد النتروجين في رابع كلوريد الكربون كمذيب؛



ويذوب كل من خامس أكسيد النتروجين وفوق أكسيد النتروجين في رابع كلوريد الكربون ويستقر في المحلول بينما يتصاعد غاز الأكسجين الذي لا يذوب في هذا الوسط . ويقاس حجم الأكسجين المتكون عند فترات زمنية مختلفة ويؤخذ كمقياس لسير التفاعل .

وإذا سمح للتفاعل أن يستمر حتى يتوقف تصاعد الأكسجين أى حتى يتم التفاعل فإن الحجم الكلى V_{∞} لغاز الأكسجين عند نهاية التفاعل يتناسب مع عدد جزئيات خامس أكسيد النتروجين الموجود . أى أن V_{∞} تكافئ a في المعادلة (a - 18) وبالمثل فإن حجم الأكسجين V_t والمقاس عند أى زمن t يتناسب مع عدد جزئيات الأكسجين المتكون أى يكافئ x . وتبعاً لهذا فإن تركيز خامس أكسيد النتروجين المتبقى بعد زمن t أى $(a - x)$ يكافئ $(V_{\infty} - V_t)$.

وبالتعويض بهذه القيم يمكن حساب ثابت السرعة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

التفاعلات ذات الرتبة الثانية Second - Order Feactions :

هي تفاعلات تعتمد فيها السرعة على تركيزين ويوجد نوعان من هذه

التفاعلات :

١ - النوع الأول : ويمثل بالمعادلة العامة :



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أمر واحد أى أن :

$$\text{Rate} \propto C_A C_B$$

٢ - النوع الثانى ، ويمثل بالمعادلة العامة :



حيث تتناسب السرعة مع مربع تركيز المادة A ، أى أن :

$$\text{Rate} \propto C_A^2$$

وفيما يلى سنعتبر عن سرعة التفاعل فى كل من الحالتين بمعلومية تركيز المواد المتفاعلة فى زمن معين .



وتمثل سرعة التفاعل كما يلى :

$$-\frac{d C_A}{d t} = -\frac{d C_B}{d t} = \frac{d x}{d t}$$

حيث dx / dt هى سرعة التفاعل بالنسبة لاختفاء أى من A أو B وعلى هذا

فأنه بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية تكون السرعة :

$$\frac{d x}{d t} = k (a - x) (b - x) \dots\dots\dots (21)$$

حيث a ، b فى التركيزات الأولية للمواد A ، B على التوالى ، x هى

تركيز A أو B المتفاعلة فى زمن t ، k هى ثابت السرعة للتفاعل . ويمكن كتابة

المعادلة (٢١) فى الصورة الآتية :

$$\frac{d x}{(a - x) (b - x)} = k d t \dots\dots\dots (22)$$

ولتسهيل عملية التكامل لهذه المعادلة نعبر عن الحاصل $x \frac{I}{(a - x)}$

بمجموع الحدين الآتين :

$$\frac{I}{(a-x)(b-x)} = \frac{m}{(a-x)} + \frac{n}{(b-x)}$$

$$= \frac{(b-x)m + (a-x)n}{(a-x)(b-x)}$$

$$(b-x)m + (a-x)n = 1$$

$$\therefore mb - mx + na - nx = 1 \dots\dots\dots (23)$$

ويوضح معامل x = صفر

$$-m - n = 0$$

$$m = -n \dots\dots\dots (24)$$

ويوضح معامل x = صفر في المعادلة (23)

$$mb + na = 1$$

ومن المعادلات (24) ، (25) ينتج أن :

$$-nb + na = 1$$

$$n(a-b) = 1$$

$$n = \frac{1}{(a-b)}$$

$$m = -n = \frac{1}{(b-a)} \dots\dots\dots (26)$$

وبالتعويض في المعادلة (22) :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = dx \left(\frac{m}{a-x} + \frac{n}{b-x} \right) = kdt \dots (27)$$

وبالتعويض من (26) في (27)

$$\left[\frac{1}{(b-a)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)} \right] dx = kdt$$

$$\left[\frac{I}{(b-a)(a-x)} - \frac{I}{(a-b)(b-x)} \right] dx = k dt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = k dt \dots (28)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (28) بين الحدود $x = \text{صفر}$ عند $t = \text{صفر}$ ، x عند $t = t$.

$$\int_0^x \frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = \int_0^t k dt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} - \ln(a-x) + \ln(b-x) \right]_0^t = k \left[t \right]_0^t$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} - \ln \frac{b}{a} \right] = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$$

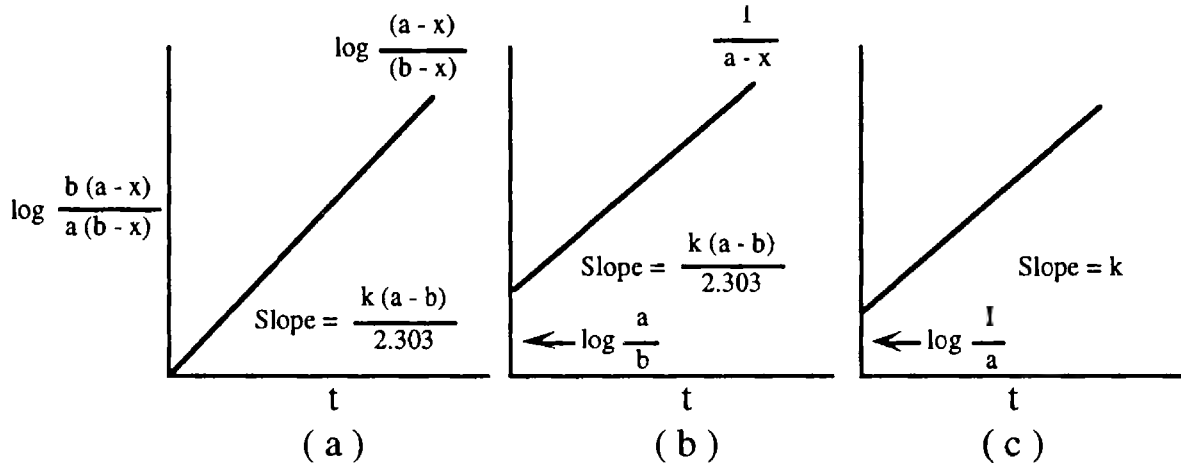
$$\frac{I}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$\frac{I}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{k}{2.303} t \dots (29)$$

وهذه هي المعادلة الحركية لتفاعل من الرتبة الثانية يتضمن مادتين مختلفتين

ويتضح منها أن رسم العلاقة بين $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ والزمن يعطى خطاً مستقيماً ماراً بنقطة الأصل .

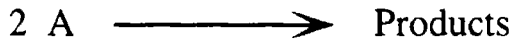
وله ميل يساوى $\frac{k(a-b)}{2.303}$ كما هو مبين بالشكل رقم (٥) .



شكل (٥)

النوع الثانى :

عندما تكون المادتان A ، B موجودتين بنفس التركيز الأول أى $b = a$ أو
عندما تكون A ، B هما نفس المادة كما فى المعادلة العامة .



ويكون التعبير عن السرعة كالاتى :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (30)$$

وبفصل المتغيرات وإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^x \frac{(b-x)}{(a-x)^2} dx = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{I}{(a-x)} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(a-x)} - \frac{I}{a} = kt \quad \dots\dots\dots (31)$$

ويرسم $\frac{I}{(a-x)}$ مع الزمن تعطى خطاً مستقيماً له ميل يساوى k وتقاطع
يساوى $\frac{I}{a}$ كما هو مبين فى شكل : (5 - c) .

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية :

يتضح من المعادلة رقم (31) أن وحدات k هى :

$$\frac{1}{\text{الزمن} \times \text{التركيز}} = \text{ثابت السرعة } (k)$$

وبالتعبير عن التركيز بالجزئيجرام فى اللتر والزمن بالثانية فإن :

$$k = 1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$$

أى أن القيمة العددية لثابت السرعة فى تفاعل من الرتبة الثانية تختلف عن
الرتبة الأولى فى أنها تعتمد على التركيز .

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية :

لا يمكن تعيين فترة نصف العمر عندما تختلف تركيزات المواد A ، B لأن
كل منهما لها قيمة مختلفة من فترة نصف العمر ولكن يمكن تعيينها إذا كانت
التركيزات متساوية أو إذا كانت المادتان المتفاعلتان من نفس النوع وبالتعويض
عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ يمكن الحصول على فترة نصف العمر .

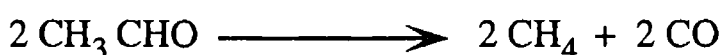
$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{I}{k} \left(\frac{1}{a - \frac{a}{2}} - \frac{I}{a} \right) \\ &= \frac{I}{k} \left(\frac{2}{a} - \frac{I}{k} \right) = \frac{I}{k a} \end{aligned} \quad (32)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة الثانية تتناسب فترة نصف العمر تناسباً عكسياً
مع التركيز الأول .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثانية : ومن أمثلتها التحلل الحرارى لكل من يوديد الهيدروجين وثانى أكسيد النتروجين ، الأوزون ، أول أكسيد الكلور ، كلوريد النيتروزيل ، الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وكذلك اتحاد الهيدروجين واليود .

فمثلاً فى حالة تحلل الأسيتالدهيد :



حيث إنه فى هذا التفاعل يزداد الضغط عند ثبوت الحجم يمكن دراسة سرعة التفاعل بقياس الزيادة فى الضغط بمانومتر متصل بالوعاء الذى يحتوى التفاعل ويمكن حساب ثابت السرعة كالاتى :

نفرض أن P_i هى الضغط الأولى للأسيتالدهيد ، x هى النقص فى ضغطه بعد الزمن t أى أن ضغط الأسيتالدهيد عند زمن t يساوى $(P_i - x)$ وعندما ينقص ضغط الأسيتالدهيد بالقيمة x فإن ضغط كل من الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بالقيمة x . ويعبر عن الضغط الكلى للنظام كالاتى :

$$\begin{aligned} P &= P_{\text{CH}_3\text{CHO}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} \\ &= (P_i - x) + x + x = P_i + x \end{aligned}$$

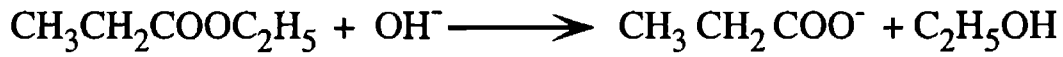
$$\therefore x = P - P_i \quad P_i - x = a - x \quad \therefore P_i = a$$

وبالتعويض فى (31) نحصل على :

$$\frac{I}{P_i - x} - \frac{I}{P_i} = kt$$

ومنها نحصل على قيمة k .

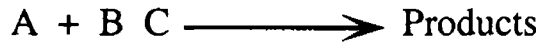
(ب) تفاعلات من الرتبة الثانية في المحاليل : ومن أمثلتها التميؤ القاعدي للإسترات وتفاعل هاليدات الأكيل مع الأمينات واتحاد أيونات الأمونيوم والسيانات لتكوين اليوريا وكذلك أسترة الأحماض العضوية فمثلاً في حالة تميؤ خلات الإيثيل بواسطة أيونات الأيدروكسيد .



ويحضر مخلوط التفاعل بخلط محاليل مائية معلومة التركيز من خلات الإيثيل وأيدروكسيد الباريوم لكي تعطى تركيزات أولية تساوى a من الإستر ، b من القاعدة - وتقاس سرعة التفاعل بأخذ عينات من المخلوط وتخفيفها بواسطة الماء البارد لإيقاف التفاعل ثم معايرتها بحامض قياسى ويتضح من المعادلة الكيميائية أن النقص في تركيز الأيدروكسيد يمثل الكمية المتفاعلة x وبذلك يمكن تعيين كل من (a - x) ، (b - x) . وبالتعويض في المعادلة (39) يمكن حساب قيمة k .

تفاعلات الرتبة الثالثة ،

تعتمد سرعة التفاعل في هذه الحالة على ثلاثة تركيزات ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :



ويوجد ثلاث حالات :

١ - عندما تكون المواد الثلاثة المتفاعلة في تركيزات أولية مختلفة a , b , c . وإذا كانت الكمية المتفاعلة من كل منها هي x عند زمن t فإن معادلة السرعة تكون :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x) (c - x) \quad (33)$$

والصورة التكاملية لهذه المعادلة معقدة وتعطى في النهاية النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(A-b)(b-c)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) (a-c) \left(\frac{b-x}{b} \right) (a-a) \left(\frac{c-x}{c} \right) (a-b) = kt$$

وفي الحالة البسيطة عندما يتساوى تركيزان من الثلاثة مثلاً a تساوى b فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2 (c - x) \dots\dots\dots (34)$$

وتعطى بعد التكامل النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(c - a)^2} \left[\frac{x (c - a)}{a (a - x)} + \ln \frac{c (a - x)}{a (c - x)} \right] = kt \dots\dots (35)$$

٢ - عندما يتشابه جزيئان من الثلاثة كما في المعادلة :



وتكون التركيزات عند أى زمن هو $(a - 2x)$ ، $(b - x)$ وتصبح معادلة

السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - 2x)^2 (b - x)$$

وبإجراء التكامل نحصل على :

$$\frac{I}{(2b - a)^2} \left[\frac{2x (2b - a)}{a (a - 2x)} + \ln \frac{b (a - 2x)}{a (b - x)} \right] = kt \dots\dots (36)$$

٣ - أبسط الحالات عندما تتفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة :



وهو نفس التفاعل الأول عندما تكون $a = b = c$ وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^3$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\int_0^x \frac{dx}{dt} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{I}{2(a-x)^2} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{2(a-x)^2} - \frac{I}{2a^2} = kt \quad \dots\dots\dots (37)$$

وهي معادلة السرعة لتفاعل بسيط من الرتبة الثالثة وبرسم العلاقة بين $\frac{I}{(a-x)^2}$ مع الزمن نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $2k$ وتقاطع يساوى $\frac{I}{a^2}$

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثالثة ،

يتضح من المعادلة (37) أن وحدات ثابت السرعة هي :

$$\text{ثابت السرعة} = \frac{1}{\text{الزمن} \times (\text{التركيز})^2} = \frac{1}{\text{ثانية} \times (\text{تركيز})^2}$$

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة ،

إذا عوضنا في المعادلة (37) عن قيمة (x) بالمقدار $\frac{a}{2}$ نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad \dots\dots\dots (38)$$

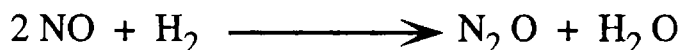
أى أن فترة نصف العمر لهذا التفاعل تتناسب عكسياً مع مربع التركيز الأولى .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثالثة ،

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثالثة ، لا يعرف على وجه

التأكيد إلا خمسة تفاعلات غازية متجانسة من الرتبة الثالثة وكلها تتضمن تفاعل أكسيد النيتريك مع أى من الكلور ، البروم ، الأكسجين والهيدروجين أو الديوتيريوم .

ففى حالة التفاعل مع الهيدروجين مثلاً :



وفى وجود زيادة من الهيدروجين يعطى ثابت السرعة بالمعادلة (36) وعند زمن t عندئذ تستهلك نصف كمية أكسيد النيتريك أى أن $(2x = \frac{a}{2})$ وتصبح هذه المعادلة كالآتى :

$$\frac{I}{(2b - a)^2} \left[\frac{2b - a}{a} + \ln \frac{2b}{4b - a} \right] = kt \dots (35)$$

(ب) تفاعلات من الرتبة الثالثة فى المحاليل : ومن أمثلتها أكسدة كبريتات الحديدوز فى الماء والتفاعل بين أيونات اليوديد والحديد فى المحاليل المائية والتفاعل بين كلوريد البنزويل والكحولات فى محلول الأثير وكذلك تحلل حامض الهيوبروموز فى درجة حموضة ثابتة .

فترة العمر الجزئية لأى تفاعل :

وهى الفترة الزمنية اللازمة لنسبة معينة من المادة المتفاعلة لكى تستهلك ومن أمثلتها فترة نصف العمر $t_{1/2}$ المذكورة سابقاً وهى الزمن اللازم لنصف كمية المادة المتفاعلة لكى تعطى النواتج وعندها يكون تركيز المادة المتفاعلة (x) مساوياً $\frac{a}{2}$ أى نصف التركيز الأسمى - وكذلك فإن ثلاثة أرباع العمر لأى تفاعل هو الزمن $t_{3/4}$ اللازم لاستهلاك ثلاثة أرباع التركيز الأسمى للمادة المتفاعلة . وفى هذه الحالة تكون $(x = \frac{3}{4}a)$ وتعتمد فترة العمر الجزئية لأى تفاعل على رتبته ، ولنفس الرتبة فإنها تعتمد على قيمة ثابت السرعة ولتوضيح ذلك تكتب قيمة نصف العمر للتفاعلات من الرتب المختلفة .

فى حالة تفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (39)$$

وتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k a} \quad \dots\dots\dots (40)$$

وتفاعل من الرتبة الثالثة :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 k a^2} \quad \dots\dots\dots (41)$$

أى أن فترة نصف العمر هى خاصية مميزة لكل تفاعل ، فهى لا تعتمد على التركيز بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى وتناسب عكسياً مع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثانية وعكسياً أيضاً مع مربع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثالثة وعلى هذا فإنه يمكن كتابة معادلة عامة لتفاعل من الرتبة n كالتى :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^n \quad \dots\dots\dots (42)$$

وبإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^n} = k \int_0^t dt$$
$$\frac{I}{(n - 1)} \left[\frac{I}{(a - x)^{n-1}} \right]_0^x = kt$$
$$\frac{I}{(n - 1)} \left[\frac{I}{(a - x)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt, n \neq 1 \dots (43)$$

وتصلح هذه المعادلة لجميع الرتب ما عدا الرتبة الأولى لأن $(n - 1)$ تساوى صفراً . وبالتعويض عن n بالقيم صفر ، ٢ ، ٣ نحصل على التوالى على معادلات التفاعلات ذات رتبة الصفر والرتبة الثانية والثالثة المذكورة سابقاً .

وللحصول على معادلة عامة لفترة نصف العمر نعوض عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ فى المعادلة (43) ينتج :

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{I}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt_{1/2}^n \neq 1$$

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}} \right] = kt \frac{1}{2} \quad n \neq 1 \quad \dots\dots\dots (44)$$

حيث تساوى ٢ أو ٣ لتفاعلات من الرتبة الثانية أو الثالثة على التوالي - وبالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة نحصل على فترة نصف العمر فى كل حالة . وبنفس الطريقة يمكن الحصول على أى فترة عمر جزئية .

طرق تعيين رتبة التفاعل :

بعد الحصول على النتائج التى تبين التغير فى التركيز مع الزمن فإن الخطوة التالية هى تعيين رتبة التفاعل بالنسبة لكل المكونات - وفيما يلى نلخص الطرق العملية المستعملة لتعيين رتبة التفاعل :

١ - طريقة التكامل : (Method of Integration)

إذا كانت تعتمد سرعة التفاعل على تركيزات المواد المتفاعلة كما فى المعادلة العامة التالية :

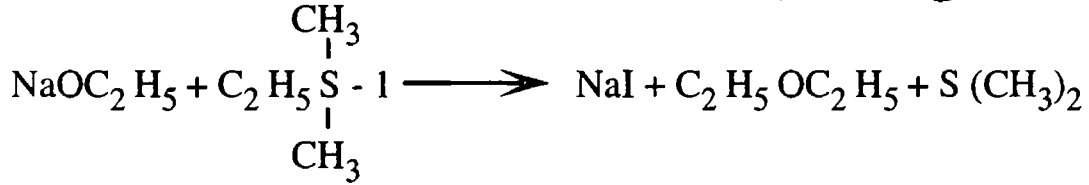
$$\text{Rate} = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فإنه من الممكن إجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول على إحدى المعادلات الحركية المذكورة سابقاً وذلك حسب نوع التفاعل وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج لتحديد أى من هذه المعادلات تنطبق انطباقاً كاملاً مع النتائج المستخلصة عملياً ويتم هذا بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) **عددياً** : تعوض النتائج العملية للتركيز مع الزمن فى المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب المختلفة وذلك للحصول على ثابت السرعة،

والمعادلة التي تعطى قيماً ثابتة لهذا الثابت على مدى فترة زمنية معينة تكون هي معادلة الحركة لهذا التفاعل وتمثل رتبته الحقيقية .

مثال في التفاعل :



إذا كانت A تمثل NaOC_2H_5 ، B تمثل $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SI}$ فإن المعادلة الحركية تكون كالآتي :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k C_A^x C_B^y$$

(ب) بيانياً : وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين التركيز والزمن بيانياً ، فإذا رسم لوغاريتم التركيز مع الزمن وأعطى خطاً مستقيماً فإن التفاعل يعتبر من الدرجة الأولى وبالمثل بالنسبة للتفاعلات التي تتضمن نفس التركيز الأولى من المواد المتفاعلة فإن الحصول على خط مستقيم برسم (التركيز)⁻¹ ، (التركيز)⁻² مع الزمن يعنى أن التفاعل ثنائي الرتبة أو ثلاثي الرتبة على التوالي .

ومن مميزات طريقة التكامل أنه من الممكن حساب رتبة التفاعل بإجراء تجربة واحدة فقط .

٢ - طريقة فترة العمر الجزئية : (Method of Fractional - Lives)

الزمن اللازم لإتمام كسر معين من المواد المتفاعلة (النصف مثلاً) يعتمد على التركيز الأولى للمواد المتفاعلة بطريقة تختلف باختلاف رتبة التفاعل . ومن المعروف أن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ هي الزمن اللازم لاستهلاك نصف المواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن هذا الزمن لا يساوي نصف الزمن اللازم لإتمام التفاعل وهو زمن لا نهائي إلا في حالة التفاعلات ذات رتبة الصفر .

وكما سبق معرفته من التغييرات المختلفة لقيمة $t_{1/2}$ ، إذا كانت هذه القيمة تناسب طردياً مع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من رتبة الصفر - وإذا كانت لا تعتمد على التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولى - أما إذا كانت فترة نصف العمر تناسب عكسياً مع التركيز الأولى أو عكسياً مع مربع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون ثنائياً أو ثلاثى الرتبة على الترتيب كما يتضح مما يلي :

فترة نصف العمر	$\frac{a}{2k}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{2kn^2}$
رتبة التفاعل	0	1	2	3

وعلى هذا فإنه من الممكن كتابة المعادلة العامة التالية :

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

فإذا كان التركيز الأولى فى تجربتين مختلفتين هو a , \hat{a} والفترة المقابلة لنصف العمر هي $t_{1/2}$ ، $t'_{1/2}$ فإنه يمكن كتابة :

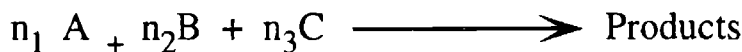
$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{\hat{a}}{a} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t'_{1/2}}{\log \hat{a} - \log a} \quad \dots\dots\dots (45)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى فترة عمر جزئية .

٣ - طريقة العزل : (Method of Isolation)

إذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه . وفى هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً فى التفاعل التالى :



تكون معادلة السرعة كالآتي :

$$\frac{dx}{dt} = K C_A^{n1} \cdot C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً B ، C باستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كلاً من C_B^{n2} ، C_C^{n3} تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج في ثابت السرعة لتعطي ثابتاً جديداً k' :

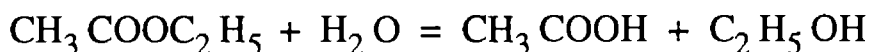
$$k' = k C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

$$\frac{dx}{dt} = k' C_A^{n1} \quad \text{أى أن:}$$

وبمعنى هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدى الطرق السابقة . وتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول على قيمة كل من الرتب n_2 ، n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالآتي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

مثال : التحلل المائي للإسترات في وسط حامضي :



ويعبر عن معادلة السرعة كالآتي :

$$= k C_{\text{ester}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

وإذا كان تركيز الماء (مذيب) موجوداً في زيادة كبيرة بالنسبة للإستر

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot C_{\text{ester}} \quad \text{نحصل على :}$$

$$\text{حيث } k' \text{ تساوى } k C_{\text{H}_2\text{O}} .$$

ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى .

٤ - طريقة التفاضل : Differential Method

فى هذه الطريقة التى استعملها فانت هوف لا نتعامل مع المعادلات التكاملية ولكن مع صورها التفاضلية مباشرة ومن الضرورى فى هذه الحالة الحصول على التغيير فى التركيز مع التركيز الأولى وليس مع الزمن . ففى التفاعل :



$$\frac{dx}{dt} = k_c \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

فإذا كانت التركيزات الأولى للمواد C, B, A هى a, b, c على التوالى فإن :

$$\frac{dx}{dt} = k_a \cdot a^{n_1} \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3} = k_a \cdot a^{n_1} \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3}$$

وإذا أجرينا تجربتين ثبتنا فيهما كل من a, c وغيرونا b من b_1 إلى b_2 نحصل

على :

$$(dx/dt)_1 = (k_a \cdot a^{n_1} \cdot c^{n_3}) \cdot b_1^{n_2}$$

$$(dx/dt)_2 = (k_a \cdot a^{n_1} \cdot c^{n_3}) \cdot b_2^{n_2}$$

وبقسمة المعادلتين :

$$\frac{(dx/dt)_1}{(dx/dt)_2} = \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^{n_2}$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على قيمة n_2 :

$$n_2 = \frac{\log (dx/dt)_1 - \log (dx/dt)_2}{\log b_1 - \log b_2}$$

وتؤخذ قيمة المثبت (dx/dt) بأنها تساوى النسبة بين الفروق المحددة المقابلة

لها (x / t) وبنفس الطريقة بتغيير التركيز الأولى للمادتين الأخرتين

يمكن تعيين كل من n_a, n_c وتكون الرتبة الكلية للتفاعل :

$$n = n_a + n_b + n_c$$

مثال : عند اختزال أكسيد النيتريك بواسطة الأيدروجين وجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ تساوى ١,٥ مم (ثانية)^{-١} عندما كان الضغط الأول ٣٥٩ مم ، ٠,٢٥ مم (ثانية)^{-١} عندما كان الضغط الأول ١٥٢ مم وذلك بتثبيت الضغط الأول للأيدروجين . وفي تجربة أخرى ثبت ضغط أكسيد النيتريك ووجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ - تساوى ١,٦ مم (ثانية)^{-١} عندما كان ضغط الأيدروجين يساوى ٢٨٦ مم و ٠,٧٥ مم (ثانية)^{-١} عندما كان ضغط الهيدروجين يساوى ١٤٧ مم ، أوجد رتبة هذا التفاعل :

الحل

$$\begin{aligned}n_1 &= \frac{\log (-dp/dt)_1 - \log (-dp/dt)_2}{\log p_1 - \log p_2} \\&= \frac{\log 1.5 - \log 0.25}{\log 359 - \log 152} = 2.07 \\n_2 &= \frac{\log 1.6 - \log 0.75}{\log 289 - \log 1.7} = 1.1 \\n &= n_1 + n_2 = 2.07 + 1.1 = 3.17\end{aligned}$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثالثة .

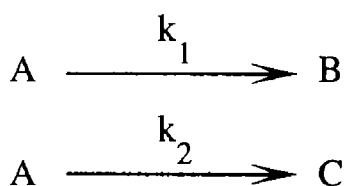
التفاعلات المعقدة

(Complex Reactions)

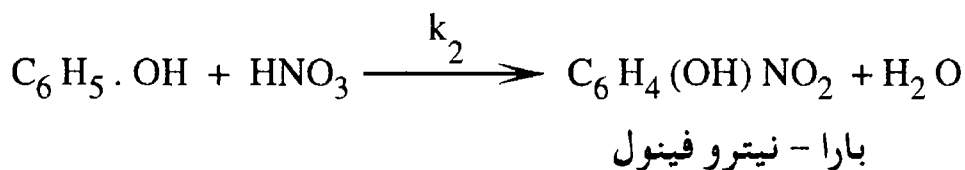
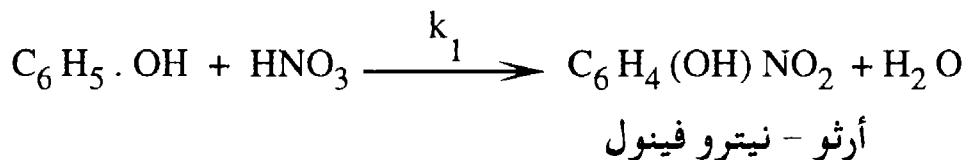
لوحظ أن معظم التفاعلات التي تحدث في الطبيعة أو في المعمل لا تتم ببساطة في مرحلة واحدة ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق على هذه التفاعلات أنها معقدة أو متزامنة . وهي تتميز بحدوث عدة تفاعلات في نفس الزمن . وتأخذ التفاعلات المعقدة صوراً مختلفة تعرف بأسماء خاصة مثل التفاعلات المتوازية ، التفاعلات المتتابعة والتفاعلات العكسية ، التفاعلات المتسلسلة ، التفاعلات المتنافسة ، التفاعلات الازدواجية وبعض أنواع التفاعلات المتساعدة وفيما يلي سندرس بعض هذه التفاعلات بالتفصيل .

التفاعلات المتوازية : (Parallel Reactions)

يمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :



في هذه التفاعلات نجد أن المواد المتفاعلة بدلاً من أن تمر في طريق واحد معطية نواتج معينة فإنها تتبع طريقاً آخر أو أكثر لتعطي نواتج أخرى مختلفة فمثلاً عند تفاعل حامض النيتريك مع الفينول يتكون كل من الأرتونيتروفينول والبارانيتروفينول في نفس الوقت كما في التفاعل المتوازي الآتي :



فإذا كانت التركيزات الأولية للفينول وحامض النيتريك هي a , b على التوالي ، x هي الكمية المتفاعلة عند أى زمن فإن سرعة تكون الأرتو- نيتروفينول تساوى :

$$\frac{\text{أرتو - نيترو فينول}}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) \quad \dots\dots\dots (46)$$

وبالنسبة لتكون البارا نيتروفينول :

$$= k_2 (a - x) (b - x) \quad \dots\dots\dots (47)$$

ويتضح أن سرعة اختفاء المواد المتفاعلة أى dx/dt تساوى مجموع المعادلتين (٤٦) ، (٤٧) :

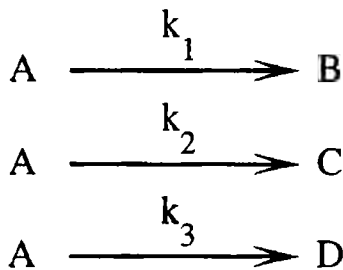
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (a - x) (b - x) \quad \dots\dots\dots (48)$$

بقسمة (٤٦) على (٤٧) نحصل على :

$$\frac{\text{أرتو - نيترو فينول}}{\text{بارا - نيترو فينول}} = \frac{k_1(a - x) (b - x)}{k_2(a - x) (b - x)} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots (49)$$

أى أنه بمعرفة سرعة اختفاء المواد المتفاعلة يمكن معرفة مجموع ثوابت السرعة $(k_1 + k_2)$ وكذلك بمعرفة سرعة تكون النواتج يمكن الحصول على النسبة k_1 / k_2 . ومن هاتين العلاقتين يمكن تعيين كل من ثوابت السرعة، k_2 ، k_1 على انفراد .

وإذا تضمن التفاعل المتوازي ثلاثة تفاعلات متزامنة كما يلى :



فإنه يمكن كتابة معادلة السرعة كما يلي :

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_A = (k_1 + k_2 + k_3) C_A = k C_A$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad \text{حيث}$$

وكما هو معروف في تفاعلات الدرجة الأولى فإن :

$$\ln (C_{A0} / C_A) = kt$$

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad \text{أى أن :}$$

حيث C_{A0} هي التركيز الأولى للمادة A وهكذا فإن التفاعل يعتبر ببساطة من الدرجة الأولى بالنسبة للمادة A وكذلك :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A0} e^{-kt}$$

وبإجراء التكامل :

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k} e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء التكامل بين الحدود C_A , C_{A0} عند t صفر نحصل على :

$$C_B = C_{B0} + (k_1 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt})$$

$$C_C = C_{C0} + (k_2 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt}) \quad \text{وكذلك :}$$

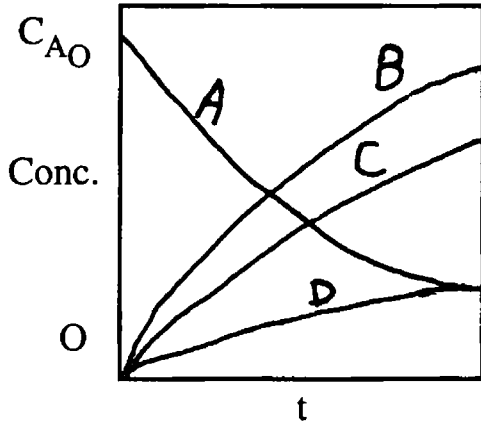
$$C_D = C_{D0} + (k_3 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt})$$

وإذا كانت $C_{B0} = C_{D0} = 0$ تصبح المعادلات بسيطة ويستنتج أن :

$$C_C / C_B = k_2 / k_1 , \quad C_D / C_B = k_3 / k_1$$

$$C_B : C_C : C_D = k_1 : k_2 : k_3 \quad \text{أى أن :}$$

وتكون النواتج فى نسبة ثابتة لبعضها غير معتمدة على الزمن أو التركيز

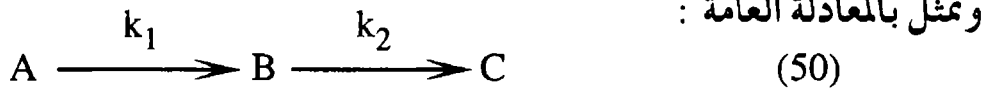


شكل (٦)

الأولى للمادة المتفاعلة . ويمكن تمثيل التغير فى تركيز المواد A, B, C, D مع الزمن بيانياً فى شكل (٦) . ولكن برسم العلاقة بين التركيز والكمية $(1 - e^{-kt})$ تصبح المنحنيات خطوطاً مستقيمة ويجب ملاحظة أن كل المواد لها فترة نصف العمر (وفترة نصف النمو

بالنسبة للمواد B, C, D) والتي يعبر عنها بالمعادلة $t_{1/2} = \frac{I}{k} \ln 2$ بالرغم من أن ثوابت السرعة بالنسبة لهم مختلفة وتوجد أمثلة كثيرة التفاعلات المتوازية وخاصة فى الكيمياء العضوية . ويسمى التفاعل الذى يعطى أكبر كمية من النواتج بالتفاعل الأساسى بينما تعرف التفاعلات الأخرى التى تعطى كميات أقل بالتفاعلات الجانبية .

التفاعلات المتتالية : (Consecutive Reactions)



حيث ينتقل التفاعل من المواد الأولية إلى النواتج خلال مرحلة متوسطة أو أكثر . وكل مرحلة فى هذه التفاعلات لها سرعة معينة وثابت سرعة معين ومن المعروف أنه فى أى مجموعة من التفاعلات التى تتم بسرعات مختلفة فإن أبطأ هذه التفاعلات هو الذى يتحكم فى سرعة التفاعل الكلى .

والتحليل الرياضى للتفاعلات المتتالية معقدة جداً إلا فى أبسط الحالات مثل المعادلة (50) حيث يتكون التفاعل من مرحلتين من الرتبة الأولى ولهما ثوابت سرعة k_1, k_2 .

إذا كانت a هي التركيز الأولى للمادة A ، x هي الكمية المتحللة في الزمن t ، y هي تركيز المادة C المتكونة في نفس الزمن وعلى هذا فإن :

$$C_A = (a - x) , C_C = y , C_B = x - y$$

وذلك لأن التركيز الكلى للمادة B المتكونة هو x والتي منها تحللت كمية y لتعطى المادة C . ويستنتج من هذا أن سرعة اختفاء المادة A هي :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A = k_1 (a - x) \dots\dots\dots (51)$$

بينما يعبر عن سرعة تحلل المادة B وهي نفس سرعة تكون المادة C بالمعادلة :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 C_B = k_2 (x - y) \dots\dots\dots (52)$$

ولإيجاد التغير في تركيز كل من C, B, A مع الزمن نجرى التكامل للمعادلة (51) ثم نوجد قيمة x ونعوض بها في المعادلة (52) ثم نجرى التكامل للمعادلة الأخيرة .

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A \quad \text{سرعة اختفاء المادة } A \text{ هي :}$$

وبإجراء التكامل :

$$C_A = a e^{-k_1 t} \quad (53)$$

سرعة تكون المادة C هي :

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

سرعة تجمع المادة B هي :

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= - \frac{dc_C}{dt} - \frac{dc_C}{dt} \\ &= k_1 C_A - k_2 C_B \end{aligned}$$

ومن المعادلة (53)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 a e^{-k_1 t}$$

ويضرب كل من الطرفين في $e^{k_2 t}$:

$$e^{k_2 t} \left(\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B \right) = a k_1 e^{(k_2 - k_1) t}$$

ويساوى الطرف الأيسر من هذه المعادلة : $\frac{dC_B}{dt} e^{k_2 t}$

$$\therefore e^{k_2 t} = a k_1 e^{(k_2 - k_1) t}$$

وبفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^{C_B} dC_B e^{k_2 t} = \int_0^t a k_1 e^{(k_2 - k_1) t} dt$$

$$\left[C_B e^{k_2 t} \right]_0^{C_B} = \left[e^{(k_2 - k_1) t} \right]_0^t$$

$$C_B e^{k_2 t} = \left[e^{(k_2 - k_1) t} - 1 \right]$$

بقسمة الطرفين على $e^{k_2 t}$ نحصل على :

$$C_B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (54)$$

ومن المعادلات (53) ، (54) يمكن تعيين قيمة C_C ، حيث إن :

$$a = C_A + C_B + C_C$$

وتكون النتيجة كالآتي :

$$C_C = \frac{a}{k_2 - k_1} \left[(k_2 - k_2 e^{-k_1 t}) - (k_1 - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (55)$$

وبمعرفة كل من k_1 ، k_2 يمكن تعيين قيم C_C ، C_B ، C_A لأي تركيز أولى معين (a) عند أزمنة مختلفة . ووجد أن C_A تقل مع الزمن لأنها تتحلل باستمرار بينما يزداد تركيز المادة C مع الزمن لأنها تتكون باستمرار من المادة B ولا بد في النهاية أن يصل تركيزها إلى قيمة التركيز الأولى للمادة A أي (a) .

أما المادة فإن تركيزها يزداد أولاً . ولكن عندما تتراكم فإن سرعة تحللها تصبح أكبر من سرعة تكوينها ولهذا فإن تركيزها يمر بنهاية عظمى ثم يقل في النهاية إلى الصفر ويمكن الحصول على - النهاية العظمى بإجراء التفاضل للمعادلة (54) بالنسبة للزمن والمساواة بالصفر - فتكون النتيجة كالتالي :

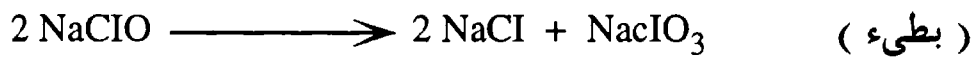
$$C_{B_{\max}} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \frac{k_2}{k_1 - k_2} \quad \dots\dots\dots (56)$$

أمثلة للتفاعلات المتتابعة :

من أمثلة هذه التفاعلات التي تمر بمرحلتين وثابتى سرعة مختلفين ، تحلل هيبوكلوريت الصوديوم في محلول قلوى :



وبالرغم من أن المتوقع أن يكون التفاعل الثلاثى الرتبة إلا أنه في الحقيقة من الرتبة الثانية وذلك لأن التفاعل يمر في مرحلتين :

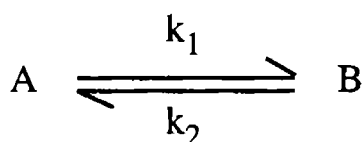


وتكون الخطوة الأولى هي المتحكممة في السرعة لأنها الخطوة الأبطأ ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائي الحامضي لكل من سكسينات الإيثيل وطرطرات

الإيثيل حيث تكون قيمة k_2 ضعف قيمة k_1 وتكون التفاعلات من الرتبة الأولى. ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائي الحامضي لثلاثي خلات الجلسرين وتكون فيها الثلاثة مراحل بالنسب $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 2 : 3$ وتصبح العملية أيضاً من الرتبة الأولى .

التفاعلات العكسية : (Reversible Reactions)

فى هذه التفاعلات تدخل النواتج فى تفاعل مضاد للتفاعل الأمامى الذى تزداد سرعته بتراكم النواتج حتى تصبح مساوية لسرعة التفاعل الخلفى . وفى هذه اللحظة تصبح السرعة الكلية مساوية للصفر ويكون النظام فى حالة اتزان . وأبسط حالات التفاعلات العكسية عندما يكون كل من التفاعل الطردى والعكسى من الرتبة الأولى كما يلى :



وإذا كان التركيز الأولى للمادة A عند البداية يساوى a وبعد الزمن t تكون تركيزات كل من A, B مساوية للقيم (a - x) على التوالى حيث x هى الكمية المتحللة من A أو المتكونة من B وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x \quad (57)$$

حيث k_1, k_2 هما ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسى على الترتيب . وعند الاتزان تتساوى هاتين السرعتين :

$$k_1 (a - x_e) = k_2 x_e \quad (58)$$

حيث x_e هى كمية A المتحللة أو B المتكونة عند الاتزان :

$$\therefore k_2 = k_1 \frac{a - x_e}{x_e} \quad \dots\dots\dots (59)$$

$$k_2 + k_1 = \frac{k_1 a}{x_e} \quad (60)$$

وبتعويض (59) في (57) نحصل على :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 (a - x) - k_1 x \left(\frac{a - x_e}{x_e} \right) \\&= k_1 a - k_1 x - k_1 \frac{xa}{x_e} + k_1 x \\&= k_1 a \left(1 - \frac{x}{x_e} \right) \\&= \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x)\end{aligned}\quad (61)$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\begin{aligned}\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} &= \int_0^t k_1 a \frac{dt}{x_e} \\&= \frac{k_1 a}{x_e} \left[t \right]_0^t \\&= \frac{k_1 a}{x_e} t\end{aligned}\quad (62)$$

وبتعويض المعادلة (62) في (60) نحصل على :

$$\begin{aligned}\ln \frac{x_e}{x_e - x} &= (k_2 + k_1) t \\ \therefore k_2 &= k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}\end{aligned}\quad (63)$$

وهي نفس صورة معادلة تفاعل من الرتبة الأولى . أى أن التفاعل العكسى من الرتبة الأولى يمكن معاملته لو كان غير عكسى مع استبدال a بالقيمة x_e ومن المعروف أن ثابت الاتزان K لأى تفاعل عكسى هي النسبة بين ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسى :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots (64)$$

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

وجد عملياً أن الزيادة في درجة الحرارة غالباً تزيد من سرعة التفاعل دون تغيير في رتبة التفاعل فمثلاً إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى عند درجة حرارة T_1 فإن ازدياد الدرجة إلى T_2 يزيد في السرعة ويظل التفاعل من الرتبة الأولى . ويعبر عن تأثير درجة الحرارة على السرعة للتفاعل بالصورة الآتية :

معامل درجة الحرارة : (The Temperature Coefficients)

تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى زيادة كبيرة في السرعة وبالتالي في ثابت السرعة ، والاستثناء الوحيد لهذه القاعدة هو التفاعل :



الذي يظهر معامل سالباً صغيراً لدرجة الحرارة أي أن السرعة تقل قليلاً بازدياد درجة الحرارة ومعامل درجة الحرارة هو في الواقع تعبير تقريبي وينص على أن زيادة في درجة الحرارة قدرها 10°C تزيد سرعة التفاعل مرتين إلى ثلاث مرات :

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 2 \text{ to } 3$$

حيث k_t هي ثابت السرعة عند الدرجة t° , $k_t + 10$ هي نفس الثابت عند 10°C أعلى وقد لوحظت هذه الزيادة الكبيرة في سرعة التفاعل في التفاعلات الغازية والسائلة فمثلاً في حالة التحلل الغازي للإستالدهيد فإن زيادة قدرها 162°C تزيد من سرعة التفاعل ٤٥٠ مرة . وهذا المعامل ليس دقيقاً لأنه ينقص بزيادة درجة الحرارة فإذا كانت قيمته ٣ مثلاً عند الارتفاع من 30°C - 40°C تصبح قيمته أقل بكثير عند الارتفاع من 300°C - 310°C :

$$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 3 , \quad \frac{k_{310}}{k_{300}} < 3$$

معادلة أرهينيوس : (The Arrhenius Equation)

لاحظ أرهينيوس أن التمثيل البياني للعلاقة بين ثابت السرعة k ودرجة الحرارة T تعطى خطأ مستقيماً إذا رسم لوغاريتم ثابت السرعة مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة ويعبر عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية :

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad \dots\dots\dots (65)$$

حيث A, B هما ثوابت بدائية موجبة ويمكن الحصول على قيمتهما من تقاطع وميل الخط المستقيم على التوالى ويمكن التعبير عن المعادلة (٦٥) بالصورة الآتية :

$$k = A e^{-B/T} \quad (66)$$

ويتضح أن ثابت السرعة يزداد في صورة منحنى مع درجة الحرارة وقد فسر أرهينيوس هذه المعادلة في الصورة التالية :

$$k = A e^{-E/RT} \quad (67)$$

حيث E هي طاقة التنشيط للفاعل ، A تعرف بمعامل أرهينيوس ، R هو الثابت العام للغازات . تسمى معادلة (67) بمعادلة أرهينيوس بأخذ اللوغاريتمات لهذه المعادلة نحصل على :

$$\ln k = \frac{E}{RT} + \ln A \quad (68)$$

$$\ln k = \frac{E}{2.303} + R t + \log A \quad (69)$$

بتشابه هذه المعادلة مع المعادلة الأولى (65) وتساوى القيم $(-E/2.303 R)$ ميل الخط المستقيم الناتج من رسم $\log k$ مع $1/T$ كما أن القيمة $\log A$ تساوى تقاطع هذا الخط كما يتضح من شكل (٨) ويلاحظ أن وحدات A هي نفس وحدات k وعلى هذا فهي تعتمد على رتبة التفاعل كما يلاحظ أن E لها قيمة موجبة دائماً لأن ميل الخط المستقيم سالب دائماً :

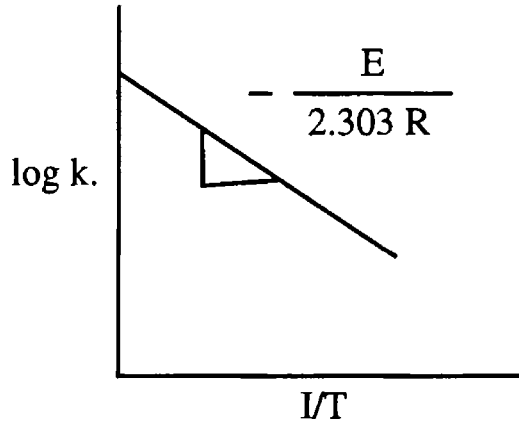
$$E = - 2.303 R \times \text{الميل}$$

وبإجراء التفاضل للمعادلة (68) بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على : $\frac{E}{R_T^2}$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta E}{R_T^2} \dots\dots\dots (70)$$

بفصل المتغيرات وإجراء التكامل

بين الحدود نحصل على :



$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{RT^2} dT$$

وبفرض أن E لا تتغير مع T نحصل

على :

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

شكل (٨)

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \dots\dots\dots (71)$$

ويتضح من المعادلة (71) أنه بمعرفة قيمتين لثابت السرعة عند درجتى حرارة

مختلفتين يمكن تعيين قيمة ΔE .

طاقة التنشيط والمترابك المنشط :

(Energy of Activation and the Activated Complex)

يتضح من المعادلة (67) أنه عند درجة حرارة معينة كلما زادت قيمة طاقة

التنشيط (E) كلما قلت قيمة ثابت السرعة وبالتالي تقل سرعة التفاعل . أى أن

التفاعلات السريعة لها قيمة منخفضة لطاقة التنشيط والتفاعلات البطيئة لها

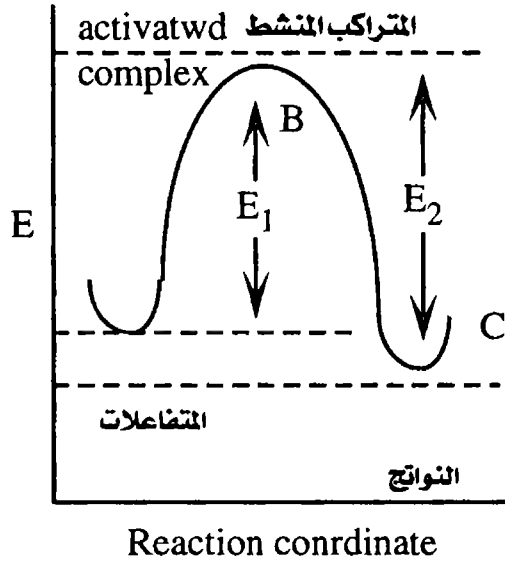
قيمة عالية من هذه الطاقة وقد أدت هذه النتيجة إلى أن يفترض أرهينيوس أن

التفاعلات التى تتضمن جزأين أو أكثر لا تتم إلا بعد اصطدام هذه الجزيئات

ببعضها . ولكن بمقارنة سرعة التفاعل المحسوبة على هذا الأساس بواسطة

النظرية الحركية مع سرعة التفاعل المقاسة عملياً وجد أن الأولى تزيد كثيراً عن

الأخيرة حوالي (١٠) ^٨ مرة - وقد استنتج أرهينيوس من هذا الاختلاف أن الجزيئات لابد أن تنشط قبل أن تتفاعل عند الاصطدام . وعلى هذا الأساس فإن المواد المتفاعلة لا تعطى النواتج مباشرة ولكنها لابد أن تعبر أولاً حاجزاً من الطاقة



شكل (٩)

ولابد أن يكون لها طاقة كافية لتجعلها قادرة على هذا العبور . ويتضح هذا من الشكل رقم (٩) حيث تمثل A طاقة المواد المتفاعلة ، C طاقة النواتج ، B الحد الأدنى للطاقة الذي يجب أن يمتلكه المواد المتفاعلة لكي يتم التفاعل وتسمى الجزيئات في الحالة B بالجزيئات المنشطة وبما أن الجزيئات لابد أن تنشط قبل إتمام التفاعل فإن التفاعل لا يمر مباشرة من A إلى C ولكي يمر في الطريق ABC .

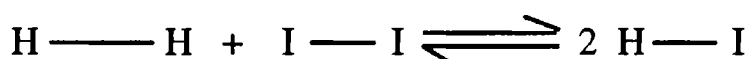
وبمعنى آخر فإن الجزيئات لابد أن تتسلق أولاً حاجز الطاقة ثم تنزل منه لتعطى النواتج وتسمى الطاقة التي تمتصها المواد المتفاعلة عند A لكي تصبح منشطة بطاقة التنشيط للتفاعل $A \rightarrow C$ وتساوى قيمتها $E_1 = E_B - E_A$ أى الفرق في الطاقة بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة وكذلك فإن طاقة التنشيط للتفاعل العكسى $C \rightarrow A$ تساوى $E_2 = E_B - E_C$ ويعبر عن الفرق E كما يلي :

$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 \\ &= (E_B - E_A) - (E_B - E_C) \\ &= E_C - E_A \end{aligned} \quad (72)$$

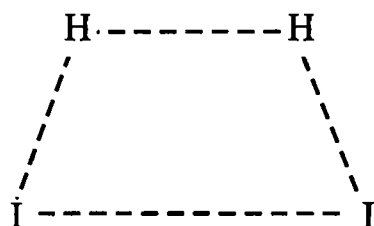
ولكن E هي الفرق في الطاقة بين النواتج والمواد المتفاعلة وتمثل حرارة التفاعل عند حجم ثابت .

طبيعة المتراكب المنشط : (Nature of the Activated Complex)

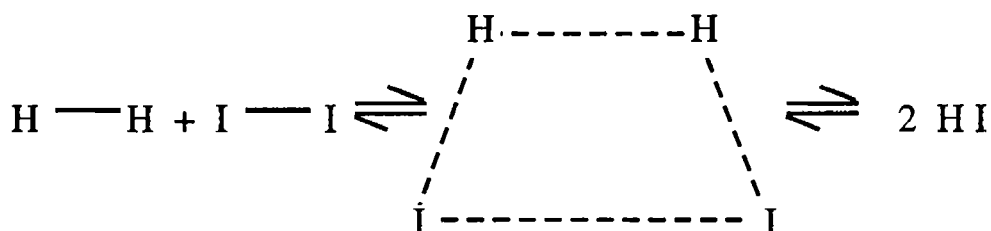
يتضح مما سبق أن المتراكب المنشط ليس مجرد جزيء عادي ولكنه متراكب من اثنين أو أكثر من الجزيئات المتفاعلة وهو ليس مجرد مركب متوسط ولكنه عبارة عن جزيء تكون الروابط بين الذرات فيه باستمرار في عملية تكون وتكسير أى أن الروابط ليست محددة تماماً كما هو الحال في جزيئات المواد المتفاعلة والناتج . فمثلاً التفاعل الآتى :



الذى وجد أنه من الرتبة الثانية . ولكى يتفاعل الهيدروجين واليود لتكوين يوديد الهيدروجين لابد أن تصطدم جزيئات الهيدروجين واليود أولاً . ويمتلك كسر معين فقط من الصدمات كمية كافية من الطاقة التى تؤدى إلى تكوين المتراكب المنشط الذى يمكن تمثيله كما يلي :



حيث تمثل الخطوط المتقطعة طبيعة الروابط غير المحددة وهناك احتمالان لهذا المتراكب أولهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتى هيدروجين ويود وينتج جزيء HI وثانيهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتى هيدروجين وذرتى يود لتكوين المواد المتفاعلة مرة أخرى كما يلي :



ويلاحظ أن كلاً من الهيدروجين واليود في التفاعل الطردى ويوديد الهيدروجين في التفاعل العكسى لابد أن يمروا خلال المتراكب المنشط لكى يتم التفاعل .

وعموماً فإن المتراكب المنشط يمكن اعتباره حاجزاً للطاقة يجب أن يقهر لكى يتم التفاعل والطريقة الوحيدة لحدوث هذا أن تحصل الجزيئات المتفاعلة على طاقة التنشيط الضرورية لكى تصل إلى هذا الحاجز .

يمكن استعمال الاعتبارات السابقة مع معادلة أرهينيوس للحصول على العلاقة بين ثابت الاتزان ودرجة الحرارة وعلى هذا ففى التفاعل العكسى $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ نجد أنه بتطبيق المعادلة (70) للتفاعل الطردى :

$$\frac{d \ln k_f}{dt} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (73)$$

وبالنسبة للتفاعل العكسى :

$$\frac{d \ln k_r}{dt} = \frac{E_1}{RT^2} \quad (74)$$

حيث E_f , E_r هما ثابت السرعة وطاقة التنشيط للتفاعل الطردى على التوالى ، E_2 , E_r هما نفس الكميات للتفاعل العكسى ويطرح (74) من (73) نحصل على :

$$\frac{d \ln (k_r / k_f)}{\partial T} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (75)$$

وعند الاتزان تتساوى سرعة التفاعل الطردى والعكسى $R_f = R_r$

$$R_f = k_f \left[\text{H}_2 \right] \left[\text{I}_2 \right]$$

$$R_r = k_r \left[\text{HI} \right]^2$$

وعند الاتزان :

$$k_f \left[\text{H}_2 \right]_{\text{eq}} \left[\text{I} \right]_{\text{eq}} = k_r \left[\text{HI} \right]_{\text{eq}}^2 \quad (76)$$

حيث (eq) تعنى اتزان .

ومن المعادلة (76) يتضح أن :

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq} [I_2]_{eq}} = K_C \quad \dots\dots\dots (77)$$

حيث k_c هي ثابت الاتزان ويساوى $\frac{k_f}{k_r}$ بالتعويض فى المعادلة (75) نحصل على :

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (78)$$

$$= \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (79)$$

وإذا كانت K_{C_1}, K_{C_2} هما ثابتا الاتزان عند درجات الحرارة T_1, T_2 على التوالي وبإجراء التكامل للمعادلة (79) بفرض أن E لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

$$\log \left(\frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\log \left(\frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \dots\dots (80)$$

وبالرغم من أن نظرية أرهينيوس أضافت إيضاحات كثيرة للعمليات التى تحدث فى التفاعل الكيميائى إلا أنها كانت بداية فقط وكان لابد من تحسينها لكى تعطى نتائج أفضل .

نظرية الاصطدام في سرعة التفاعلات

(The Collision Theory of Reaction Rates)

تختص هذه النظرية بمحاولة تفسير حركية التفاعلات بمعلومية السلوك الجزيئي للأنظمة المتفاعلة وسنبحث هذه النظرية فيما يلي أولاً بالنسبة للتفاعلات الجزيئية ثم بالنسبة لأحادية وثلاثية الجزيئية على التوالي .

نظرية الاصطدام للتفاعلات أحادية الجزيئية :

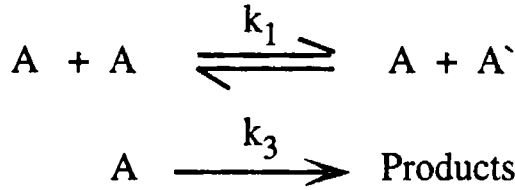
(The Collision Theory of Unimolecular Reactions)

وضع لندمان سنة ١٩٢٣ تفسيراً لنظرية الاصطدام في حالة التفاعلات أحادية الجزيئية عندما كان من المعتقد أن كل حالات الاصطدام لا تحدث إلا في التفاعلات ثنائية الجزيئية . وقد بنى لندمان نظريته كما يلي : إذا كان لدينا وعاء يحتوى على تفاعل يتضمن جزيئات من المادة A فإن الجزيئات تصطدم ببعضها في صورة مستمرة ونتيجة لهذا تصبح بعض الجزيئات منشطة ويجب ملاحظة أن الجزيئات المنشطة في هذه الحالة هي جزيئات منفردة وليست متراكبات منشطة مكونة من جزيئين أو أكثر .

وتؤدي هذه الحالة الزائدة في الطاقة الممتصة بواسطة الجزيئات المنشطة إلى كسر الروابط داخل هذه الجزيئات وبالتالي تتحلل إلى النواتج . وقد افترض لندمان أن هناك فترة زمنية محددة بين عملية التنشيط بواسطة الاصطدام وعملية كسر الروابط .

أى أن الجزيئات المنشطة لا تتحلل في الحال ولكنها تظل في الحالة المنشطة لفترة زمنية معينة . ونتيجة لهذا يصبح من الممكن للجزيئات المنشطة أن تصبح غير منشطة مرة أخرى عن طريق الاصطدام بجزيئات أقل طاقة وعلى هذا فإنه يوجد طريقان تستهلك بواسطتهما الجزيئات المنشطة أولهما عن طريق

الاصطدام بالجزيئات الأقل نشاطاً حيث تصبح جزيئات عادية وثانيهما عن طريق التحلل الذى يؤدي إلى النواتج ويمكن تمثيل هذه الصورة كما يلي :



حيث A' هي الجزيئات المنشطة ، k_1, k_2, k_3 هم ثوابت تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط والتحلل على التوالي . ويلاحظ أن تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط هي تفاعلات ثنائية الجزيئية بينما تفاعل التنشيط أحادى الجزيئية .

ويمكن كتابة سرعة اختفاء المادة A كما يلي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A^2 - K_2 C_A C'_A \quad \dots\dots\dots (86)$$

وذلك لأن A تفقد فى التفاعل الطردى وتكون فى التفاعل العكسى ولحساب تركيز الجزيئات النشطة نتبع الطريقة التالية :

فى بداية التفاعل يزداد تركيز (A) بسرعة ولكن بمجرد أن تتكون تبدأ فى التفاعل . ونتيجة لهذا فإن بعد فترة زمنية قصيرة جداً تصبح السرعة التى تتكون بها A' مساوية للسرعة التى تستهلك بها . وهكذا فإن تركيز الجزيئات المنشطة يصبح صغيراً جداً وتكون قيمته ثابتة تقريباً بعد فترة صغيرة جداً وبالتالي نحصل على الشرط الآتى :

$$\frac{dC'_A}{dt} = 0 \quad \dots\dots\dots (87)$$

أى أن :

$$\frac{dC'_A}{dt} = 0 = K_1 C_A - K_2 C_A C'_A - K_3 C'_A \quad \dots\dots\dots (88)$$

وذلك لأن A' تتكون من التفاعل الثنائى الجزيئية الأمامى وتستهلك فى

التفاعل ثنائي الجزيئية الخلفى وكذلك فى تفاعل التحلل أحادى الجزيئية ومن المعادلة (98) نحصل على :

$$C_A = \frac{K_1 C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \dots\dots\dots (89)$$

وبالتعويض فى (86) نحصل على :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \dots\dots\dots (90)$$

وعند الضغوط العالية يكون تركيز جزيئات الغاز عالية نسبياً وتكون للجزيئات المنشطة فرصة للاصطدام مع بعضها (وبالتالى تصبح غير منشطة) أكبر من فرصتها للتحلل معطية النواتج . وهذا يعنى أن تفاعل عدم التنشيط يحدث بسرعة أكبر من تفاعل التحلل أى أن $K_2 C_A$ تكون أكبر بكثير من K_3 وعلى هذا فيمكن إهمال K_3 بالنسبة إلى $K_2 C_A$ فى المعادلة (90) وتصبح النتيجة :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_2 C_A} = K' C_A \dots\dots\dots (91)$$

حيث k' تساوى $K_1 K_2 / K_3$ وهذا يعنى أن سرعة التفاعل تصبح من الرتبة الأولى بالنسبة لتركيز المادة المتفاعلة عند الضغوط العالية كما لوحظ عليها .

وفى الضغوط المنخفضة تكون هناك جزيئات غازية أقل فى الوعاء . وبالتالى فإن أى جزيئات منشطة تجد فرصة أقل للاصطدام . وهذا يعنى أن الجزيئات المنشطة ستظل على حالتها لفترة أطول قبل أن تفقد طاقتها مرة أخرى بواسطة الاصطدام . أى أنه ستكون هناك فرصة أكبر للتحلل أى أنه فى حالة الضغوط المنخفضة تصبح سرعة التحلل أكبر بكثير من سرعة عدم التنشيط وتكون أكبر بكثير من $K_2 C_A$ والتى يمكن إهمالها وتصبح المعادلة (90) كما يلى :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_3} = K_1 C_A^2 \dots\dots\dots (92)$$

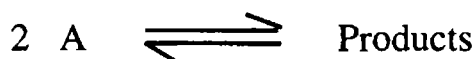
ويتضح من هذه المعادلة أن التفاعل أصبح ثنائي الرتبة عند الضغوط المنخفضة وهذا التغير من الرتبة الأولى إلى الثانية بانخفاض الضغط ثبت حدوثه عملياً في تفاعلات غازية كثيرة وهكذا فإن نظرية لندمان للاصطدام قد نجحت في تفسير النتائج العملية وأعطت حلاً معقولاً لحركية التفاعل .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثنائية الجزيئية ،

(Collision Theory of Bimolecular Reactions)

تهدف هذه النظرية إلى حساب سرعة التفاعل بمعلومية عدد الصدمات الجزيئية وطبقاً لهذه النظرية فإنه لكي يتفاعل جزيئان لابد أن يصطدما ببعضهما وثانياً أن يمتلكا عند الاصطدام طاقة كافية لكي يصبحا منشطين ومعنى هذا أنه من بين كل الصدمات الحادثة نجد أن الصدمات المثمرة هي فقط تلك التي تتضمن جزيئات منشطة ويوجد شرط ثالث للصدمة لكي تؤدي إلى التفاعل وهذا الشرط هو أن تكون الجزيئات موجهة بطريقة معينة عند لحظة الاصطدام وذلك حتى يتم تنظيم الذرات بأدنى طاقة وبأسرع وقت .

نفترض الآن حالة اصطدام بين جزيئين متشابهين في التفاعل الثنائي الجزيئية الآتى :



ويعبر عن سرعة هذا التفاعل بمعلومية اختفاء المادة A كما يلي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = K C_A^2$$

فإذا كانت z هي عدد الجزيئات المصطدمة في السنتيمتر المكعب في الثانية لكل جزيء جرام في اللتر من المادة المتفاعلة ، وإذا كانت q هي الكسر المنشط من هذه الجزيئات فإن ثابت السرعة للتفاعل معبراً عنه بالجزيئات في كل سنتيمتر مكعب في الثانية الواحدة يكون كما يلي :

$$K = Zq \text{ ثانية / سم}^3 \text{ جزئ} \quad \text{.....} \quad (81)$$

وبالنسبة للتفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية يمكن حساب كل من q , Z بواسطة نظرية الحركة للغازات وتأخذ كل منهما القيم الآتية :

(أ) **بالنسبة لقيمة Z :**

$$Z = 0.921 \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \quad \text{.....} \quad (82)$$

وذلك بالنسبة لجزيئين من نفس النوع . أما بالنسبة لجزيئين مختلفين تكون Z كالآتي :

$$Z = n_1 n_2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8 \pi RT (M_2 + M_1)}{M_1 M_2}} \quad (83)$$

حيث $\sigma_1 + \sigma_2$ هما الأقطار الجزيئية للجزيئين ، M_2 , M_1 هما وزنيهما الجزيئي ، n_2 , n_1 هما عدد الجزيئات من كل نوع في كل سنتيمتر مكعب عند درجة الحرارة T . وتستعمل المعادلة (82) عندما تكون الجزيئات المتفاعلة كلها متشابهة كما في التفاعل $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$. أما المعادلة (83) فتستعمل عندما يختلف الجزيئين كما في التفاعل :



(ب) **بالنسبة لقيمة q :**

وتحسب أيضاً من نظرية الحركة للغازات وتساوى قيمتها كما يلي :

$$q = \frac{n_1}{n} = e^{-E/RT} = \frac{\text{عدد الجزيئات النشطة}}{\text{العدد الكلي للجزيئات}}$$

وذلك لأن q تمثل النسبة بين عدد الجزيئات النشطة n^* والعدد الكلي للجزيئات n في السنتيمتر المكعب .

وبالتعويض في المعادلة (81) نحصل على :

$$K = Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (84)$$

حيث تأخذ Z القيمة المعطاة بالمعادلة (82) في حالة الجزيئات المتشابهة والمعادلة (83) في حالة الجزيئات المختلفة .

وقد ثبتت صحة نظرية الاصطدام في التفاعلات ثنائية الجزيئية في حالات كثيرة حيث لوحظ التوافق بين السرعة المحسوبة والمقاسة عملياً كما في حالة تحلل يوديد الهيدروجين وكثير من التفاعلات ثنائية الجزيئية في المحاليل . وبالرغم من هذا فإنه توجد حالات كثيرة كانت فيها السرعة المحسوبة أعلى بكثير من السرعة المقاسة (١٠٩ مرة) وفي هذه الحالات تكتب المعادلة (84) كالآتي :

$$K = PZ e^{-E/RT} \dots\dots\dots (85)$$

وتسمى P بعامل الاحتمال وهو يمثل الفرق بين القيمة المحسوبة والمقاسة لثابت السرعة وتأخذ P قيمة تتراوح بين الوحدة في الحالات التي تتبع نظرية الاصطدام إلى حوالي ١٠-٩ في الحالات الأخرى . ومن عيوب نظرية الاصطدام أنها لا تدخل في الاعتبار إنتروبيا التنشيط وهي كمية مهمة جداً .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثلاثية الجزيئية :

(Kinetic Theory of Termolecular Reactions)

تشير هذه النظرية إلى أن حدوث صدمات بين ثلاثة أجسام في نفس اللحظة ليست كبيرة الاحتمال وتبعاً لذلك لا يمكن تفسير ميكانيكية التفاعلات ثلاثية الرتبة على هذا الأساس . وقد اتضح أن هذه التفاعلات في الحالة الغازية يمكن تفسيرها على أساس التفاعلات ثنائية الجزيئية فمثلاً في التفاعل بين أكسيد النيتريك والكلور .



وضعت الميكانيكية التالية لتفسيره :



ومجموع الخطوتين الأخيرتين يعطى التفاعل الكلى (a) وتمثل الخطوة (b) اتزاناً له ثابت k يساوى :

$$k = \frac{C_{\text{NOCl}_2}}{C_{\text{NO}} C_{\text{Cl}_2}}$$

أى أن :

$$C_{\text{NOCl}_2} = K C_{\text{NO}} C_{\text{Cl}_2} \quad \text{.....} \quad (93)$$

وتعطى سرعة تكون النتائج من الخطوة (c) بالمعادلة الآتية :

$$= K' C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{NOCl}_2} \quad \text{.....} \quad (94)$$

وبتعويض معادلة (93) فى (94) نحصل على :

$$= K' K C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad \text{.....} \quad (95)$$

وفى معادلة تفاعل من الرتبة الثالثة حيث k تساوى k'. وبنفس الطريقة يمكن تفسير باقى التفاعلات الغازية من الرتبة الثالثة والتى تتضمن أكسيد النيتريك .

التفاعلات المتسلسلة : (Chain Reactions)

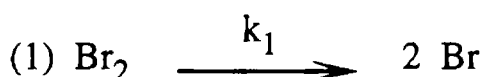
تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أى جسيم لا يؤدى فقط إلى اشتراط هذا الجسيم فى التفاعل ولكن يؤدى إلى اشتراك جسيمات أخرى كثيرة فى التفاعل . وفى هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة (التى قد تكون ذرات أو شقوق حرة أو أيونات أو جزيئات مثارة) لكى تعطى خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة

وبتعبير آخر فإن التفاعل المتسلسل هو الذى تتفاعل فيه نواتج الخطوة الأولى مع المادة الأصلية ثم تتفاعل نواتج هذه الخطوة الثانية مرة أخرى مع المادة الأصلية وهكذا لتعطى فى النهاية سلسلة من التفاعلات المتكررة ويتم خلق هذه السلسلة (أى تكون الجسيمات المنشطة بواسطة طرق مختلفة) .

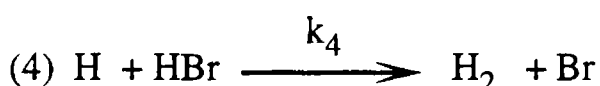
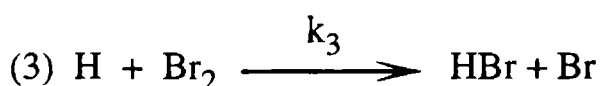
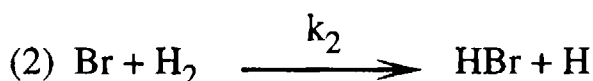
وفى سنة ١٩٠٦ وجد لندمان التفاعل بين الهيدروجين والبروم لتكوين بروميد الهيدروجين لا يمكن تفسير حركيته على أسس بسيطة بل يمثل بالمعادلة التالية :

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{K C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k' C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

وقد فسر بولانى هذه المعادلة سنة ١٩٢٠ على أسس ميكانيكية تتضمن فى الخطوة الأولى منها تفكك جزيئات البروم إلى ذرات البروم :



يتبعها الخطوات التالية :



يمر هذا التفاعل المتسلسل فى سلسلة من المراحل المتتابعة والتي تخلق بواسطة خطوة أولية مناسبة . ففى هذا التفاعل كما أيضاً فى تفاعل الهيدروجين والكلور المماثل تكون الخطوة الأولى هى ظهور ذرات البروم والكلور . وتسمى هذه الخطوة خلق السلسلة .

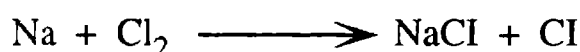
طرق خلق السلسلة : (Initiation of Chains)

ويمكن خلق السلاسل بالطرق الآتية :

١ - **الطاقة الحرارية** : إذا سخن الكلور مثلاً بشدة فإنه يتفكك إلى ذرات الكلور وبهذا يمكنه خلق تفاعل الهيدروجين والكلور .

٢ - **الطاقة الضوئية الكيميائية** : وجد في التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين والكلور أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي إلى تفاعل جزئ واحد فقط من كل من الهيدروجين والكلور ولكن يؤدي إلى تفاعل جزيئات عديدة منهما .

٣ - **إدخال أبخرة فلزية** : مثل بخار الصوديوم الذي ينتج ذرات حسب التفاعل التالي :



٤ - **تكون الشقوق الحرة** : مثل CH_3^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $\text{HC}_3\text{CO}^\bullet$ وهذه الشقوق بعد تكوينها تتفاعل مع الجزيئات ولكنها تسترد بعد ذلك لتحافظ على استمرار السلسلة مثلاً :



أو في وجود الأكسجين مثلاً :



وكذلك أيضاً :

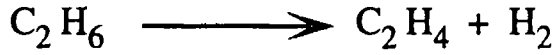


٥ - **على جدران الوعاء الحاوي** : كما في حالة التفاعلات المتسلسلة :



التفاعلات المتسلسلة المتضمنة شقوقاً حرة :

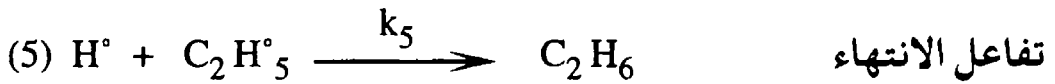
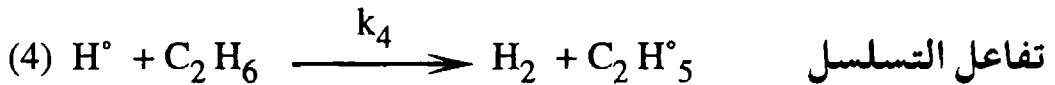
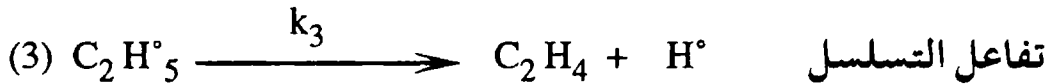
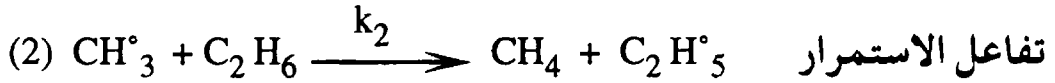
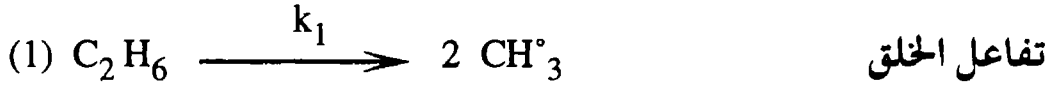
مثال لهذه الحالة هو التحلل الغازى للإيثان :



وقد وجد عملياً أنه تفاعل من الرتبة الأولى أى أن :

$$-\frac{d\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} = K \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} \dots\dots\dots (96)$$

ونتيجة لاكتشاف الشقوق الحرة فى هذا التفاعل وضعت الميكانيكية التالية لتفسر النتائج الملاحظة .

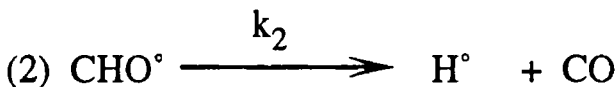
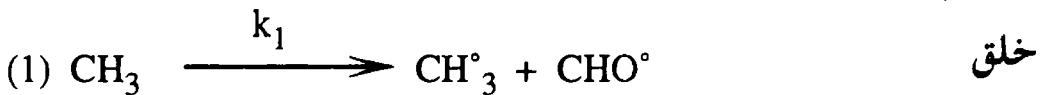


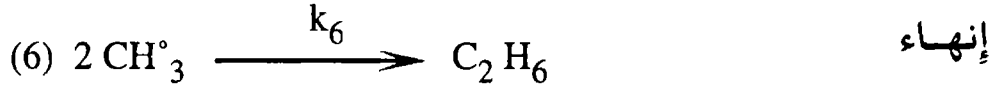
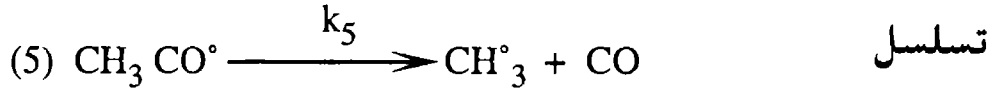
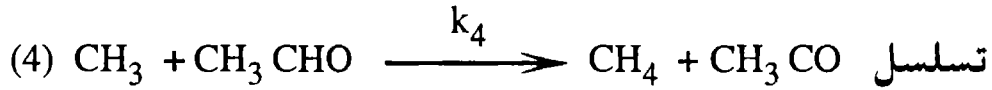
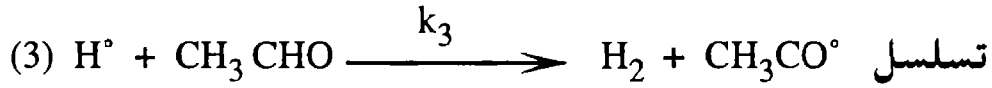
وتؤدى هذه الميكانيكية إلى المعادلة (96) وفيها قيمة k كما يلى :

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{2 k_5} \right)^{1/2}$$

مثال آخر: هو التفاعل الضوئى للإستالدهيد عند درجة حرارة أعلى من

٣٠٠° م :





وقد وجد أن السرعة الكلية للتفاعل تساوى سرعة الخطوة (٤) أو (٥)

$$\text{السرعة} = k_4 (k_1 / k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

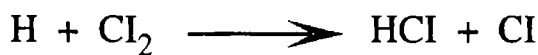
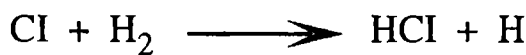
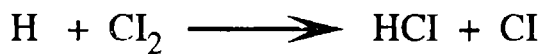
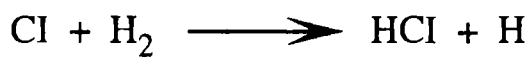
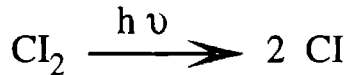
$$= k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

وتتفق هذه النتيجة مع الرتبة ٣ / ٢ التى وجدت عملياً .

طرق إنهاء السلاسل :

يستمر التفاعل المتسلسل حتى تستهلك كل المواد ويمكن أيضاً أن تنتهى السلسلة إذا أوقفت أو كسرت إحدى الحلقات أو إذا استهلكت الجسيمات النشطة بإحدى الطرق الآتية :

١ - تأثير الجدار : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضها عند الجدار ويمثل هذا بخطوات الإنهاء فى كل من المثالين السابقين . وكذلك فى تفاعل الاتحاد الضوئى بين الهيدروجين والكلور :

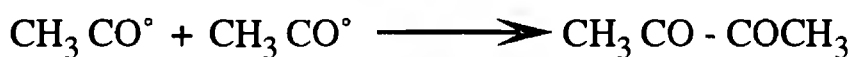
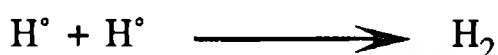


وتنتهى السلسلة بالتفاعلات الآتية التى تتضمن اتحاد الذرات .



ويمكن أيضاً إنهاء التفاعل الضوئى للإستيتالدهيد المذكور سابقاً بالطرق

الآتية :



وتفاعلات الانتهاء هذه طاردة للحرارة بدرجة كبيرة ولا بد من وجود مادة

ثالثة (الجدار) لكى تمتص الحرارة الناتجة .

٢ - **وجود الموانع (Inhibitors)** : يمكن إنهاء السلاسل بوجود بعض

المواد الصلبة الخاملة كالألياف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً وتعتبر هذه الظاهرة دليلاً قوياً على حدوث التفاعل المتسلسل .

٣ - **لوحظ أيضاً** وجود تأثير مانع لبعض المركبات على تفاعلات

متسلسلة كثيرة فمثلاً فى الأكسدة الذاتية لكبريتيت الصوديوم يتوقف التفاعل باستعمال الهيدروكينون كذلك يمكن منع تحلل فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة الأسيتانيليد . ويمكن للأكسجين فى تفاعل الهيدروجين والكلور أن يزيل ذرات الهيدروجين معطياً فوق أكسيد الهيدروجين وكذلك يستطيع أن يزيل ذرات الكلور مكوناً ClO . وتعمل بعض المواد التى تحتوى على النتروجين مثل الأمونيا أو الزلال على إزالة ذرات الكلور لكى تتفاعل معها بنفسها وهكذا تنتهى السلسلة .

التفاعلات في المحاليل (Reaction in Solution)

صحة نظرية الاصطدام البسيطة :

من المعروف عملياً أن معظم التفاعلات المعروفة تتم في الحالة السائلة أو في المحاليل . وحيث إنه يمكن حساب عدد الاصطدام z في المعادلة $(k = ze^{-E/RT})$ بسهولة باستعمال الأقطار الجزيئية المشتقة من قياسات اللزوجة أو بأى طريقة أخرى كما يمكن تعيين E من ^{التي سوف نذكرها} سرعة التفاعل مع درجة الحرارة يصبح من المستطاع اختيار صحة نظرية الاصطدام البسيطة ومدى انطباق النتائج المحسوبة بالمقاسة عملياً . وقد وجد هذا التطابق في حالات كثيرة في تفاعلات غازية وفي المحاليل . ولكنه توجد عدة أمثلة سميت بالتفاعلات « البطيئة » حيث وجد أن سرعة التفاعل في المحاليل أبطأ بكثير مما كنا نتوقع فمثلاً التفاعل بين يوديدات الألكيل والأمينات الثلاثية تكون سرعته أقل بمقدار 10^{-1} من القيمة المحسوبة . وقد كان من المعتقد أولاً أن بطء تفاعلات كثيرة في المحاليل سببه أن الجزيئات المنشطة تفقد طاقتها عن طريق الاصطدام بجزيئات المذيب ولكن ثبت أن معظم هذه التفاعلات تتم بنفس البطء أو أبطأ في الحالة الغازية وللتغلب على هذه الصعوبة حورت المعادلة السابقة لتصبح :

$$k = p Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (97)$$

حيث p تسمى عامل الاحتمال وهي عبارة عن مقياس لانحراف التفاعل الحقيقي عن السلوك المثالي الذي تتطلبه نظرية الاصطدام البسيطة وللتفاعلات « البطيئة » تكون قيمة p صغيرة $(10^{-1} - 10^{-10})$ ولكن هذا التعديل ليس كافياً خاصة أن بعض التفاعلات (الأيونية بالذات) لها p أكبر من الوحدة .

نظرية الاصطدام فى المحاليل :

نتيجة لتطبيق نظرية الاصطدام على التفاعلات فى المحاليل مثل التحلل المائى الأميدات والأسترات فى المحاليل المائية وتكوين أملاح الأمونيوم الرباعية من الميتا - والبارا - نيتروكلوريد البنزيل فى محلول البنزين لوحظ أن السرعة المقاسة أبطأ بكثير من المحسوبة نظرياً .

وعلى أساس المعادلة (97) بفرض أن عدد الاصطدام Z لتفاعل ثنائى الجزيئية له نفس القيمة فى الحالة الغازية فى المحاليل فقد وجد أن قيمة عامل الاحتمال P تقل قيمته إلى $(10^{-5} - 10^{-8})$ فى الوقت الذى كان يعتقد أنه يساوى الوحدة فى كل التفاعلات ثنائية الجزيئية . وعلى هذا فإن القيمة الصغيرة لثابت الاحتمال فى المحاليل فسرت على أساس تأثير المذيب . ولكنه وجد أن هناك حالات كثيرة لها قيمة منخفضة من P فى المحاليل وفى الحالة الغازية أيضاً . ولهذا فإنه قد يبدو أنه ليس هناك فرق كبير بين التفاعل فى المحلول والتفاعل بين نفس المواد فى الحالة الغازية . ولكن لا يجب أن يفهم من هذا أن المذيب ليس له أى تأثير ، لأن له فى الواقع دوراً كبيراً وهاماً . ويمكن القول إن عدم التنشيط الناتج من اصطدام الجزيئات المنشطة مع جزيئات المذيب يتكافأ تماماً مع عدد مساو من الصدمات المنشطة .

نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات فى المحاليل :

(Theory of Absolute Reaction Rates in Solution)

تختص نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات بإيجاد طريقة مطلقة لحساب سرعة التفاعل وتنص هذه النظرية على أنه فى التفاعل العام التالى :



حيث M^{\ddagger} هى المتراكب المنشط فإن ثابت السرعة k^{\ddagger} يعطى بالمعادلة :

$$k^{\ddagger} = \frac{KT}{h} k^{\ddagger} \quad (98)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان : h هي ثابت بلانك ، k^\ddagger هي ثابت الاتزان للتفاعل العكسى بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن k^\ddagger فى هذه المعادلة ليس هو ثابت الاتزان الحقيقى (أى الديناميكي الحرارى) ولكنه ثابت الاتزان الذى يتضمن التركيزات ولذلك يمكن كتابة المعادلة (98) كما يلى :

$$k^\ddagger = \frac{KT}{h} \frac{C_{M^\ddagger}}{C_A C_B} \dots\dots\dots (99)$$

حيث الكميات C تمثل التركيزات . ويعرف ثابت الاتزان الحقيقى كما يلى :

$$k_O^\ddagger = \frac{a_{M^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{C_{M^\ddagger}}{C_A C_B} \times \frac{f_{M^\ddagger}}{f_A f_B} \dots\dots\dots (100)$$

حيث تستعمل درجات النشاط a بدلاً من التركيزات ، ومعروف أن العلاقة

$$a = Cf \quad \text{بينهما كالآتى :}$$

حيث f هي معامل النشاط ومن المعادلات (99, 100) يمكن كتابة :

$$k^\ddagger = \left(\frac{KT}{h} k_O^\ddagger \right) \quad (101)$$

وهى الصيغة العامة لمعادلة ثابت السرعة . وبالنسبة لنظام غازى مثالى فإن معاملات النشاط تساوى الوحدة وتصبح المعادلة (101) مماثلة للمعادلة (98) . وتحت هذه الظروف يمكن تمثيل ثابت السرعة الذى يساوى بالقيمة وعلى هذا

تصبح المعادلة (101) كالآتى :

$$K^\ddagger = K_O \frac{f_A f_B}{f_{M^\ddagger}} \dots\dots\dots (102)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى تفاعل فى أى وسط حيث K_O هي ثابت السرعة فى الحالة المثالية (أى غاز عند ضغط منخفض جداً أو محلول مخفف جداً) فى هذه الحالة تساوى معاملات النشاط الوحدة وتصبح : $K^\ddagger = K_O$.

مقارنة سرعة التفاعلات في الحالة الغازية وفي المحاليل :

في معظم التفاعلات الغازية عند الضغوط المتوسطة تكون معاملات النشاط قريبة من الوحدة لأن الانحراف عن الحالة المثالية ليس كبيراً ويصبح من الممكن تمثيل ثابت السرعة k_g لتفادى غازى بالقيمة k_0 . وإذا كانت k_s هي ثابت السرعة لنفس التفاعل في المحلول تصبح المعادلة (102) كالآتي :

$$k_s = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{M^{\neq}}} \dots\dots\dots (103)$$

وعلى هذا فإن النسبة بين ثابتي السرعة لأي تفاعل في المحلول وفي الحالة الغازية تكون كالآتي :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A f_B}{f_{M^{\neq}}} \dots\dots\dots (104)$$

وإذا كانت سرعتان متساويتين فإن الطرف الأيمن للمعادلة (104) الذي يعرف بعامل النشاط الحركي يساوى الوحدة أما بالنسبة للتفاعل أحادى الجزيئية تكون المعادلة كالآتي :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A}{f_{M^{\neq}}} \dots\dots\dots (105)$$

وإذا كانت المواد المتفاعلة والمترابك المنشط لهم تركيب متشابه فإن f_M يكونان متساويين تقريباً وتصبح سرعة التفاعل في المحلول مساوية لسرعته في الحالة الغازية . ولا توجد طريقة بسيطة لتقدير معاملات النشاط ولكن يمكن الحصول على قيم تقريبية من قياسات الإذابة على الغازات ، حيث يتضح أن f تكون قيمتها في حدود ٢١٠ لمواد كثيرة ويتضح من المعادلة (105) أنه في حالة التفاعلات ثنائية الجزيئية k_s تساوى تقريباً $100 k_g$. بينما في حالة التفاعلات الأحادية الجزيئية فإن $k_s = k_g$ تقريباً .

ويتضح مما سبق أن ثابت السرعة لتفاعل غازى أحادى الجزيئية لا يختلف كثيراً عنه في المحلول . ومن أمثلة ذلك تحلل خامس أكسيد النتروجين في الحالة

الغازية وفي عدة مذيبيات . كذلك تحلل كل من أول أكسيد الكلور ، والأوزون المتصاعد بالكلور والتحلل الحرارى ليوديد الإيثيلين وكلها فى محلول رابع كلوريد الكربون . ويجب مراعاة صحة هذه النتيجة فقط فى الحالات التى لا يحدث فيها أى تفاعل بين المادة المتفاعلة والمذيب السائل . فإذا حدث هذا التفاعل فإن معامل النشاط يتغير بالدرجة التى يسبب معها اختلاف سرعة التفاعل فى المحلول عنها فى الحالة الغازية .

اعتبارات عامة لتأثير المذيب :

بالرغم من التعقيد الملاحظ فى دراسة تأثير المذيب فإن القواعد العامة التالية تعطى صورة لهذا التأثير :

١ - المذيبيات القطبية تسرع التفاعلات التى ينتج عنها مواد قطبية وتبطئ التفاعلات التى ينتج عنها مواد غير قطبية فمثلاً فى التفاعلات بين ثلاثى إيثيل أمين ويوديد الإيثيل يكون الناتج عبارة عن ملح ، أى مادة أكثر قطبية من المواد المتفاعلة - وعلى هذا فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة قطبية المذيبيات أما فى تفاعل أستلة الكحول فإن المادة المتكونة أقل قطبية من المواد المتفاعلة وتبعاً لذلك تقل السرعة بزيادة قطبية المذيب .

٢ - إذا كان الفرق فى القطبية بين المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط صغيراً فلا تتأثر سرعة التفاعل بنوع المذيب كما فى حالة تحلل خامس أكسيد النتروجين .

٣ - تفاعل المذيب مع المواد المتفاعلة (ظاهرة التذوب) له تأثير كبير على سرعة التفاعل من المعروف أن التذوب يقلل طاقة الوضع للمادة المتذوبة بكمية تساوى طاقة التذوب فإذا كانت إحدى أو كل المواد المتفاعلة متذوبة بينما المتراكب المنشط ليس كذلك فإن النقص فى طاقة الوضع بالنسبة للأول يسبب زيادة فى طاقة التنشيط للتفاعل وبالتالي نقصاً فى سرعة

التفاعل أما إذا كان المتراكب المنشط متذبذباً بينما المواد المتفاعلة ليست كذلك فإن طاقة الوضع للمتراكب المنشط تقل وبالتالي تقل طاقة التنشيط للتفاعل وتزداد سرعتها . أما إذا كانت كل من المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط متذبذباً فإنه لن يكون هناك تأثير كبير لنوع المذيب على سرعة التفاعل .

تأثير الأملاح على التفاعلات الأيونية :

(Primary Salt Effect in Ionio Reactions)

تتأثر ثوابت السرعة للتفاعلات بين الأيونات بالقوة الأيونية للمحلول . ويتوقف نوع هذا التأثير على شحنات الأيونات المتفاعلة . وقد وضع برونستد نظرية توضح هذا التأثير : إذا تفاعلت مادتا A , B مكونة متراكب غير ثابت AB الذى يتحلل معطياً النواتج :



فإنه من الممكن وضع معادلة حركية مبنية على سرعة تحلل المتراكب على أساس أنها الخطوة المتحكممة فى السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = kC_{AB} \quad \dots\dots\dots (106)$$

ويمكن الحصول على الكمية C_{AB} من ثابت الاتزان K لتكوينها :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \times \frac{f_{AB}}{f_A f_B} \quad \dots\dots\dots (107)$$

$$C_{AB} = K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{dx}{dt} = K K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_O C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \quad \dots\dots\dots (108)$$

حيث يشمل الثابت k_O كلاً من ثابت السرعة K وثابت الاتزان k ويسمى الكسر الذى $f_A f_B / f_{AB}$ يتضمن معاملات النشاط بعامل النشاط الحركى . وعند تخفيف ما لا نهاية يساوى هذا العامل الوحدة وتصبح k_O فى المعادلة (103) هى ثابت السرعة فى هذا المحلول . والفرق بين هذا الثابت والثابت المقاس فى محلول ذى تركيز معين يعتمد على التغير فى عامل النشاط الحركى مع التركيز . ومن معادلات (106) (108) نحصل على :

$$k = k_O \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \dots\dots\dots (109)$$

وهذه المعادلة مماثلة للمعادلة (103) وبأخذ اللوغاريتمات :

$$\log k = \log k_O + \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \dots\dots\dots (110)$$

ويمكن حساب عامل النشاط الحركى فى المحاليل المخففة باستعمال قانون ديبي - هيكال الذى ينص على أن معامل النشاط لأى أيون يعطى بالمعادلة التالية :

$$-\log f = 0.5 Z^2 \sqrt{\mu} \dots\dots\dots (111)$$

حيث Z هى شحنة الأيون ، μ هى القوة الأيونية والتعويض فى عامل النشاط الحركى نحصل على :

$$\begin{aligned} \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} &= \log f_A + \log f_B - \log f_{AB} \\ &= 0.5 (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2) \sqrt{\mu} \dots\dots (112) \end{aligned}$$

وحيث إن تكافؤ المتراكب المنشط لا بد أن يساوى مجموع تكافؤات المواد المتفاعلة :

$$Z_A + Z_B = Z_{AB}, \therefore Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2 = -2 Z_A Z_B$$

$$\therefore \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} = Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

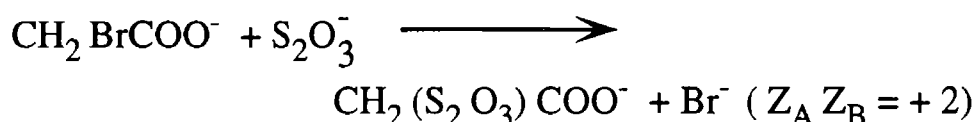
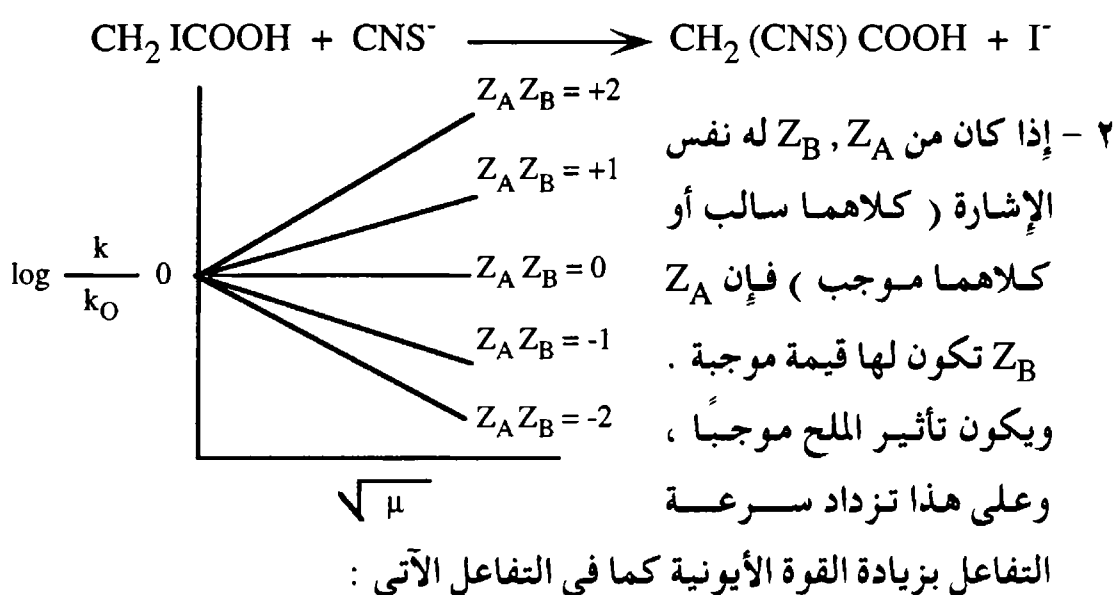
وبالتعويض فى (110) نحصل على :

$$\log k = \log k_O + Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

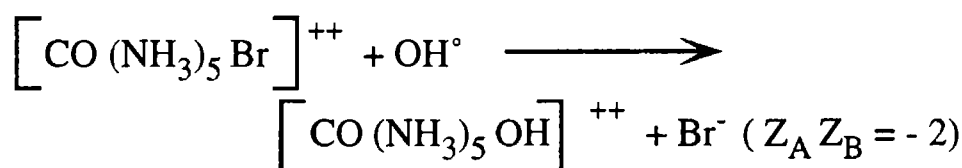
$$\log \frac{k}{k_0} = Z_A Z_B \sqrt{\mu} \dots\dots\dots (113)$$

أى أنه برسم العلاقة البيانية بين $\log k$ أو $\log k/k_0$ مع $\sqrt{\mu}$ نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $Z_A Z_B$ أى يعتمد فقط على حاصل ضرب شحنات الأيونات المتفاعلة . ويوجد ثلاث حالات :

١ - إذا كان أحد المادتين المتفاعلتين أو كلاهما جزئى متعادل ($Z = \text{صفر}$) تكون $Z_A Z_B = \text{صفر}$. أى أن تأثير الملح يكون صفراً ، ونحصل على خط مستقيم له ميل يساوى الصفر كما فى التفاعل .



٣ - إذا كانت إشارات Z_B, Z_A مختلفة فإن الحاصل $Z_A Z_B$ يكون سالباً وعلى هذا يكون تأثير الملح سالباً وتقل k كلما ازدادت القوة الأيونية كما فى التفاعل الآتى :



أمثلة محلولة

- ١ - إذا علم أن ثابت التحلل المشع للراديويم هو 1.25×10^{-4} عندما كان الزمن مقاساً بالدقائق . ما هو الكسر من المادة الأصلية الذى يتبقى بعد ٥,٣٣ يوماً ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$
$$1.25 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{5.33 \times 24 \times 60} \log \frac{a}{a-x}$$
$$\log \frac{a}{a-x} = 0.3$$
$$\frac{a}{a-x} = 1.995$$
$$a = 10995 a - 1.995 x$$
$$x = \frac{0.995}{1.995} a = 50\%$$

- ٢ - أثبت أن الزمن اللازم لإتمام ٩٩,٩٪ من أى تفاعل من الرتبة الأولى يساوى ١٠ أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحل

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$
$$x = \frac{a}{2} \quad \text{عند نصف التفاعل تكون :}$$
$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$
$$x = \frac{99.9}{100} a$$

بالنسبة لإتمام ٩٩,٩٪ من التفاعل تكون :

$$\begin{aligned}t_{99.9} &= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a} \\&= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{\frac{0.1 a}{100}} \\&= \frac{2.303}{k} \log 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 \\&= \frac{6.9}{k} \\ \frac{t_{99.9}}{t_{1/2}} &= \frac{6.9}{0.69} = 10\end{aligned}$$

٣ - إذا علمت أن فترة نصف العمر للراديوم هي ٣,٨٥ يوماً . أوجد النسبة التي تبقى بعد ٤٠ يوماً ؟

الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{0.69}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{3.85} \text{ day}^{-1} \\&= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{a - x} \\ \log \frac{a}{a - x} &= 3.125 \\ \frac{a}{a - x} &= \therefore X = \frac{2054}{2055} a\end{aligned}$$

٤ - أخذت ٢ مل من محلول خلاات الميثيل في حامض الأيدروكلوريك المخفف في فترات زمنية مختلفة ثم عویرت بواسطة محلول أیدروكسید الباريوم . من النتائج التالية احسب ثابت السرعة للتحلل المائي

الحامضى لخلات الميثيل ؟

t (min)	0	20	76	119	00
ml Ba (OH) ₂	19.24	20.37	24.20	26.60	42.03

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = \frac{2.303}{20} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 20.37}$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{119} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 26.60} = 3.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

حيث إن قيمة k ثابتة ، يكون التفاعل من الرتبة الأولى .

٥ - إذا سخن حامض المالنوك فإنه يتحلل إلى حامض الخليك وثانى أكسيد الكربون وقد عينت سرعة التحلل عند درجة ١٣٦ ° م بقياس الزيادة فى الضغط الناتجة فى وعاء مغلق - من النتائج التالية احسب سرعة التفاعل :

t (min)	10	15	20	35	56	64	00
Press. (mm)	37	53	67	108	155	171	312

أوجد أيضاً الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية حامض المالنوك ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t} = \frac{2.303}{t_1 - t_2} \log \frac{P_{\infty} - P_{t_1}}{P_{\infty} - P_{t_2}}$$

$$= \frac{2.303}{5} \log \frac{312 - 37}{312 - 53} = 0.0112 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{0.0119} = 58.2 \text{ min}$$

٦ - في تحليل خامس أكسيد النتروجين في محلول رابع كلوريد الكربون عند درجة ٤٠ °م عينت سرعة التفاعل بقياس كمية التحلل معبراً عنها بواسطة حجم الأكسجين الناتج في فترات زمنية مختلفة كما يلي :

t (sec)	600	1200	1800	2400	3000	00
O ₂ (ml)	6.3	11.4	15.53	18.90	21.7	34.75

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى . عين ثابت السرعة واذكر الوحدات .
ما هو الزمن اللازم لإغلال التركيز إلى نصف قيمته الأصلية ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$
$$= \frac{2.303}{1200} \log \frac{34.75}{34.75 - 11.4} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$
$$k = \frac{2.303}{2400} \log \frac{34.75}{34.75 - 18.90} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

وحيث إن k ثابتة فالتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69 \times 10^4}{3.3} = 2090 \text{ sec.}$$

٧ - في التحلل الغازي للإستالدهيد اتبع التفاعل بقياس الزيادة في

الضغط P في وعاء مغلق . وكانت النتائج كما يلي :

t (sec)	42	105	242	340	480
P (mm)	34	74	134	194	244

فإذا كان الضغط الأولى داخل الوعاء يساوي ٣٦٣ مم زئبق ، اثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية ؟

الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{t} \left(\frac{a}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\&= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{363-34} - \frac{1}{363} \right) \\&= \frac{1}{42} \times 0.003 = 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{105} \left(\frac{1}{363-74} - \frac{1}{363} \right) \\&= 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

حيث إن ثابت السرعة له قيمة ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثانية .

٨ - في تحليل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة ثانى أكسيد المنجنيز ، كانت حجوم برمنجنات البوتاسيوم المكافئة لعينة ثابتة من المخلوط بعد أزمنة مختلفة من بدء التفاعل كما يلي :

t (min)	0	10	20
v (ml)	22.8	13.8	8.25

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$V_O = a , V_t = a - x$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{10} \log \frac{22.8}{13.8} \\&= 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{22.8}{8.26} = 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثانية وذلك لثبوت قيمة k .

٩ - فى تحول السكروز إلى جلو كوز وفركتوز بواسطة حامض مخفف ، كانت زوايا الدوران عند الأزمنة المختلفة كما يلى :

t (min)	0	30	90	150	330	630	∞
Θ	46.75	41	30.75	22	2.75	-10	-18.75

أوجد سرعة التفاعل وفترة نصف العمر ؟

الحل

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{\Theta_0 - P_{\infty}}{\Theta_t - \Theta_{\infty}} \\
 &= \frac{2.303}{30} \log \frac{46.75 - (-18.75)}{41 - (-18.75)} \\
 &= 3.05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \\
 &= \frac{2.303}{30} \log \frac{65.50}{59.75} \\
 k &= \frac{2.303}{90} \log \frac{65.5}{30.75 - (-18.75)} \\
 &= \log \frac{65.5}{49.5} \\
 &= 3.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}
 \end{aligned}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى .

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{3} \times 10^{-3} = 23 \text{ min}$$

١٠ - عند تحليل غاز معين ، كانت النسبة المئوية للتحلل عند الأزمنة المختلفة

كما يلى :

t (min)	15	30	53	65	80	100	120
% تحلل	16.5	32	50	57	65	73	78

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{2.303}{30 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 32}$$
$$= 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{2.303}{53 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 50} = 1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

١١- إذا سخن فوق أكسيد النتروجين فإنه يتحلل . وعند ضغوط أولية

مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

Press. (mm)	360	290	278	139	114	52.5
$t_{1/2}$ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هي رتبة التفاعل ؟

الحل

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} , \quad k = \frac{1}{t_{1/2} a}$$
$$k = \frac{1}{360 \times 212} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{1}{278 \times 300} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{1}{114 \times 490} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة k ثابتة .

١٢- فى تحليل خامس أكسيد النتروجين عند درجة ٧٦٠ °م نحصل على

النتائج التالية لفترات نصف العمر مع الضغط الأولى :

الضغط الأولى (mm)	290	360
$t_{1/2}$ (sec)	16.5	50

احسب رتبة التفاعل وفترة نصف العمر؟

الحل

حيث إن قيمة $t_{1/2}$ ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{ka} (P = a)$$

$$k = \frac{1}{255 \times 290} = 0.000131 \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{10^4}{212 \times 360} = 0.000135 \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{790 \times 1.3} = 98.9 \text{ sec}$$

١٣- عند تفاعل كميات جزيئية متساوية من البروم وحامض الفيوماريك

فى محلول مائى كانت سرعة التفاعل $-dc / dt$ تساوى ٠.١٠٦ , وحدة

عندما كان تركيز المواد المتفاعلة يساوى ٨,٣٧ بنفس الوحدات ،

وعندما قل التركيز إلى ٣,٦٦ وحدة أصبحت سرعة التفاعل ٠.٠٢٢ ,

بنفس الوحدات . ما هى رتبة التفاعل ؟

الحل

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.0022}{\log 8.37 - \log 3.66} = 2$$

١٤- لوحظ في تفاعل معين ثنائى الجزيئية فيه ($a = b = 1 \text{ mole/L}$) أنه يلزم ١٠ دقائق لكى يتم ١٠٪ من التفاعل . كم من الوقت يلزم لكى يتم ٥٪ من التفاعل ؟

الحل

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{t} \right) = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{100-10} - \frac{1}{100} \right) \\ &= \frac{1}{10} \left(\frac{10-9}{900} \right) = \frac{1}{9000} \text{ min}^{-1} \text{ mole}^{-1} \\ t_{1/2} &= \frac{1}{ka} = \frac{1}{\frac{1}{9000} \times 100} = 90 \text{ min} \end{aligned}$$

١٥- إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين يساوى 3.46×10^{-5} دقيقة^{-١} عند درجة ٢٥°م يساوى 4.87×10^{-3} دقيقة^{-١} عند درجة ٦٥°م ، احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل ؟

الحل

$$\begin{aligned} \log \frac{k_2}{k_1} &= \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \\ \log \frac{4.87 \times 10^{-3}}{4.87 \times 10^{-5}} &= \frac{\Delta E}{2.303 \times 2} \left(\frac{338 - 298}{338 \times 298} \right) \\ \Delta E &= 25 \text{ kcal / mole.} \end{aligned}$$

١٦- خلطت كمية من مادة A مع كمية مكافئة لها من مادة B وبعد ١٠٠ ثانية تفاعلت نصف كمية المادة A الأصلية . ما هو مقدار المادة المتفاعلة من A فى ٢٠٠ ثانية إذا كان التفاعل بالنسبة لها :

(أ) من الرتبة الأولى ؟ (ب) من الرتبة الثانية ؟

الحل

(أ) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = 100$$

$$k = \frac{0.693}{100} = 0.0069 \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{200} = \log \frac{a}{a-x} = 0.0069$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{0.0069 \times 200}{2.303} = 0.599$$

$$\therefore \frac{a}{a-x} = 3.972$$

$$\therefore 3.972 a - 3.972 x = a$$

$$\therefore 2.972 a = 3.972 x$$

$$x = \frac{2.972}{3.972} a$$

(ب) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية ؟

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = 100 = \frac{1}{0.0069 a}$$

$$a = \frac{1}{0.69} = 1.44$$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = 0.0069 \times 200$$
$$= \frac{1}{1.44 - x} - \frac{1}{1.44}$$

$$1.38 = \frac{1}{1.44 - x} - 0.69$$

$$1.38 + 0.69 = \frac{1}{1.44 - x} = 2.07$$

$$(2.07 \times 1.44) - 2.07 x = 1$$

$$x = \frac{1}{ka} \quad \therefore x/a = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44}$$

$$x = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44} a$$

١٧- إذا كان تردد الاصطدام بين ذرات الصوديوم وفلوريد الميثيل أقل من 10^{-6} عند درجة 500°م . احسب الحد الأدنى لطاقة التنشيط للتفاعل؟

الحل

$$10^{-6} = e^{-E/RT} = e^{-E/RT \times 773}$$

$$\ln 10^{-6} = -E/2.303$$

$$-6 \times 2.303 = -E/2.303$$

$$E = 6 \times 2.303 \times 2 \times 775 \text{ cal / mole.}$$

١٨- إذا علم أن تفاعل معين ينتهي ٢٠٪ منه بعد ١٥ دقيقة من البداية عند درجة 40°م وتنتهي نفس النسبة من التفاعل بعد ٣ دقائق عند درجة 60°م . احسب طاقة التنشيط للتفاعل؟

الحل

إذا كانت السرعة في الحالة الأولى R_1 وفي الثانية R_2 فإن النسبة بينهما تكون :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\% \text{الانتهاء} / t_1}{\% \text{الانتهاء} / t_2} = \frac{20/15}{20/3} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_1}{R_2} = 0.2$$

$$\log 0.2 = \frac{-E}{2.303} \left(\frac{333 - 313}{313 \times 333} \right)$$

$$- 0.699 \times 4.606 = \frac{-E \times 20}{104229}$$

$$\Delta E = \frac{0.699 \times 4.606 \times 104229}{20} = 1679 \text{ cal / mole}$$

١٩- بتحليل الأوزين بالتسخين إلى الزرنيخ الصلب والهيدروجين يمكن تتبع سرعة التفاعل بقياس الضغط عن ثبوت الحجم عند درجة ٣١٠ م° كما يلي :

t (hours)	0	5.5	65	00
p (mm)	733.3	805.8	818.1	853.3

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$= P_{\infty} - P_0 = a \quad \text{التركيز الأولي}$$

$$= P_{\infty} - P_t = a - x = t \quad \text{التركيز عند زمن}$$

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

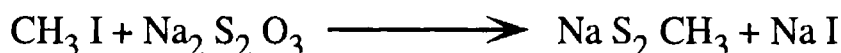
$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t}$$

$$= \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

أى أن التفاعل لا بد أن يكون من الرتبة الأولى لأن قيمة k ثابتة .

٢٠- عينت سرعة التفاعل :



بمعايرة ١٠ مل من مخلوط التفاعل عند ٢٥°م بواسطة ٠.١ , محلول يود .

وكانت النتائج كالاتى :

t (min)	0	4.75	10	20	35	55	00
I ₂ (ml)	35.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1

ما هى السرعة النوعية للتفاعل (ثابت السرعة) ؟

الحل

يتضح من المعادلة أن التفاعل من الرتبة الثانية . يقيس محلول اليود

الكمية المتبقية من ثيو كبريتات الصوديوم أى (a - x) .

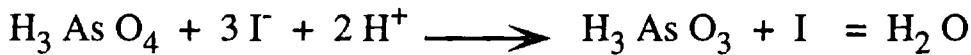
$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\ &= \frac{1}{4.75} \left(\frac{1}{30.5} - \frac{1}{35.35} \right) \\ &= 9.1 \times 10^{-4} \text{ 1 mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ &= \frac{1}{10} \left(\frac{1}{27} - \frac{1}{35.35} \right) \\ &= 9.4 \times 10^{-4} \text{ 1 mole}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

مسائل عامة

١ - عند تحليل مادة معينة كان التركيز الأولي ٠,١ , جزي جرام / لتر ووجد أن ١ / ٤ هذه الكمية تبقى بعد ساعة من البداية احسب الكسر من المادة الأصلية الذي يتفاعل في ١٥ دقيقة إذا علمت أن التفاعل من الرتبة الثانية وكان التركيز الأولي ٠,٥ , جزي جرام / لتر؟

٢ - التحلل المائي القاعدي لخلات الإيثيل ثنائي الرتبة وله ثابت سرعة يساوي $k = 6.5 \text{ l mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$ فإذا كان التركيز الأولي لكل من القاعدة وخلات الإيثيل هو ٠,١ , جزي جرام / لتر . احسب تركيز خلات الإيثيل المتبقية بعد ٢٠ دقيقة؟

٣ - بالنسبة للتفاعل :



كانت السرعات الأولية المقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلي :

السرعة الأولية	$\text{C}_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$	C_{H^+}	C_{I^-}
2.8×10^{-7}	0.01	0.2	0.1
5.6×10^{-7}	0.01	0.4	0.1
5.6×10^{-7}	0.02	0.2	0.1
2.8×10^{-7}	0.02	0.4	0.05
3.7×10^{-7}	0.08	.1	0.3
1.9×10^{-7}	0.04	0.1	0.3

أوجد قانون السرعة لهذا التفاعل؟

٤ - وجد أن تحلل مادة معينة يتبع تفاعلاً من الرتبة الأولى فإذا كان تحلل ٢٠٪ من المادة الأصلية يستغرق ١٥ دقيقة فاحسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الوقت اللازم لكي يتبقى ١٠٪ من المادة الأصلية غير متفاعل .

(ج) والوقت اللازم لاستهلاك الـ ٢٠٪ الثانية من المادة الأصلية .

٥ - إذا كانت فترات نصف العمر لأحد التفاعلات مقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلي :

التركيز الأولي (mole/l)	0.01	0.03	0.05
$t_{1/2}$	200	200	40

أوجد رتبة التفاعل وثابت السرعة ؟

٦ - عند تحلل الإيثيل أمين :



عند درجة ٥٠٠°م كانت النتائج كما يلي :

t (sec)	0	60	360	600	1200	1500
الضغط الكلي (mm)	55	60	79	89	102	105

ما هي رتبة التفاعل وما هو ثابت السرعة ؟

٧ - في تفاعل ثنائي الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوي ٢٥ ك سعر / جزيهرام .

احسب الكسر من الجزيئات المؤثرة في إتمام التفاعل عند ٣٠٠°م

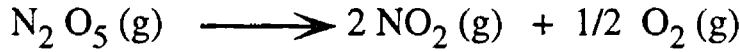
مطلقة ، طبقاً لنظرية الاصطدام ؟

٨ - وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى عند درجة ٤٠°م

يساوي ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة ١٠°م - احسب طاقة التنشيط

للتفاعل ؟

٩ - وجد أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين :



يمثل بالمعادلة :

$$k = 3.3 \times 10^{13} e^{-24700/RT} \text{ sec}^{-1}$$

احسب $t_{2/3}$ لهذا التفاعل عند درجة ٥٠٠ ° مطلقة؟

١٠ - إذا كانت ثوابت السرعة لتحلل $\text{N}_2 \text{O}_5$ هي :

٤,٣٠ × ١٠^{-٥} ثانية^{-١} عند ٣٠٠ ° مطلقة ، ٦,٩٧ × ١٠^{-٢} ثانية^{-١}

عند درجة ٥٠٠ ° مطلقة فأوجد :

(أ) طاقة التنشيط . (ب) عامل التردد A . (ج) إنتروبيا التنشيط .

١١ - إذا كان تحلل أحد المواد المشعة الصناعية يتبع قانوناً من الرتبة الأولى ،

وله فترة نصف عمر تساوى ١٥ دقيقة . بعد كم من الزمن يتحلل

٨٠ ٪ من المادة الأصلية ؟

١٢ - بتحلل أكسيد الإيثيلين فى الحالة الغازية إلى الميثان وأول أكسيد

الكربون عند درجة ٤١٤,٥ °م يعطى النتائج الآتية :

t (min)	0	5	7	9	18
الضغط (mm)	116.51	122.56	125.72	128.74	141.37

اثبت أن التحلل يتبع قانوناً من الرتبة الأولى ، واحسب ثابت السرعة

للتفاعل ؟

١٣ - عند درجة ٢٥ °م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد

النتروجين هي ٥,٧ ساعة ولا تعتمد على التركيز الأولى . احسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الزمن اللازم لاستهلاك ٩٠ ٪ من المادة المتفاعلة .

١٤- يعطى الجدول الآتى نتائج التفاعل بين CH_3I ، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ عند درجة 25°C بوحدة تركيز معينة :

t (min)	0	4.75	10	20	35	00
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	35.35	30.5	27.0	23.2	30.3	17.1
CH_3I	18.25	13.4	9.9	6.1	3.2	0

اثبت أن التفاعل ثنائى الرتبة واحسب ثابت السرعة ؟

١٥- وجد أن سرعة تفاعل معين أحادى الرتبة تساوى $2,3 \times 10^{-1}$ دقيقة^{-١} ، $3,07 \times 10^{-3}$ عند الدرجات 184° ، 237°C على التوالى . احسب طاقة التنشيط وثابت السرعة عند درجة 307°C ؟

١٦- فى التحلل المائى لحامض السلفاميك وجد أن $k = 1.16 \times 10^{-3}$ (جزيغرام / لتر) ثانية^{-١} ، $E = 30.500$ سعر / جزيغرام . احسب :
(أ) F^\ddagger . (ب) H^\ddagger . (ج) S^\ddagger لهذا التفاعل .

١٧- درست سرعة التحلل الحرارى للأثير فى الحالة الغازية بقياس الزيادة فى الضغط :
 $(\text{CH}_3)_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$
ويحتوى الجدول الآتى على بعض القياسات عند درجة 504°C وضغط أولى مقداره 312 مم :

t (sec)	الزمن	390	777	1195	3155	00
(mm)	الزيادة فى الضغط	96	176	250	467	619

احسب رتبة التفاعل وكذلك ثابت السرعة ؟

١٨- فى تفاعل غازى بين مادتين A , B استعمل زيادة كبيرة فى تركيز A . وكانت فترة نصف العمر عند ضغوط أولية مختلفة عند درجة 50°C كما يلى :

P_A (mm)	500	125	250	250
P_B (mm)	10	15	10	20
$t_{1/2}$ (min)	80	213	160	80

(أ) اثبت أن معادلة السرعة كما يلي : $k P_A P$ = السرعة

(ب) احسب ثابت السرعة بوحدات تركيز جزي جرام / لتر و وحدات زمن بالثانية ؟

١٩- في التفاعل المتجانس لتحويل المادة A إلى المادة B عند درجة ٦٥° م كانت فترات نصف العمر للضغوط الأولية المختلفة كما يلي :

P (mm)	50	100	200	400
$t_{1/2}$ (sec)	648	450	313	222

عين رتبة التفاعل ؟

* * *

ثانياً: الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية :

الكيمياء الكهربائية بوجه عام هي دراسة التغيرات الكيميائية التي تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربائية .

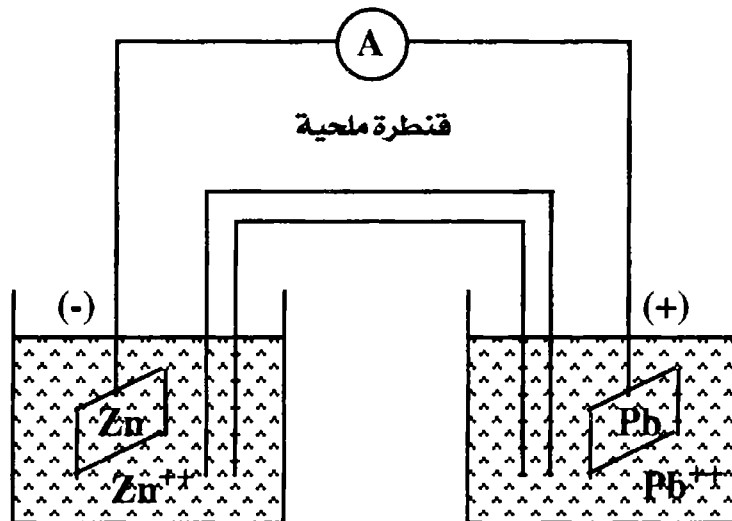
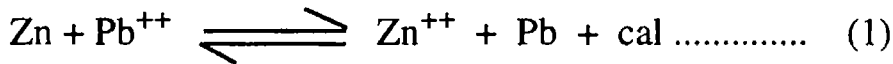
الخلايا الكهربائية :

يمكن تقسيم الخلايا الكهربائية إلى نوعين :

الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربى . أما الخلايا الجلفانية فهي الخلايا التي تنتج التيار الكهربى نتيجة التفاعل الكيميائى ، أى هي الخلايا التي تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية . أما خلايا التحليل الكهربى فواضح من تسميتها أنها تعمل بحيث تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية ويحدث التحليل الكهربى للمحلول .

الخلايا الجلفانية :

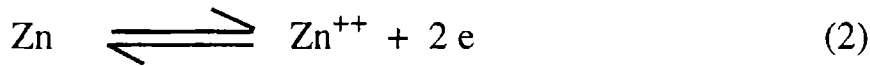
إذا وضعت قطعة من الخارصين فى محلول من نترات الرصاص فإن الخارصين يذوب (يتأكسد) بينما يترسب الرصاص (يختزل) مع انطلاق كمية من الحرارة حسب المعادلة :



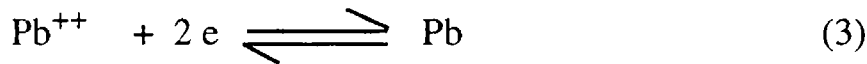
شكل (١)

أما إذا وجدنا قضيباً من الخارصين فى كأس يحتوى على محلول نترات الخارصين وقضيباً آخر من الرصاص فى محلول من نترات الرصاص ، ثم وصلنا المحلولين بواسطة قنطرة ملحّية على شكل حرف U تحتوى على محلول من نترات البوتاسيوم تكونت خلية جلفانية ، كما فى شكل (١) فإذا وصلنا الفلزين بأسلاك موصلة وأميتر على التوالى فإننا نلاحظ أن مؤشر الأميتر انحرف دلالة على سريان الكهربية فى الخلية الجلفانية ومعنى ذلك أن قضيب الخارصين يبدأ فى الذوبان بينما يترسب الرصاص على قضيب الرصاص وتنتقل بعض من أيونات النترات من محلول نترات الرصاص إلى محلول نترات الخارصين للمحافظة على التعادل الكهربى للمحلولين .

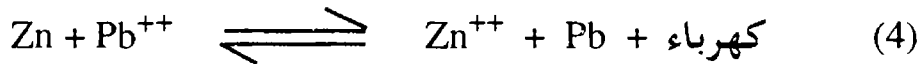
أى أنه فى هذه الحالة أيضاً يتأكسد الخارصين حسب المعادلة :



كما تختزل أيونات الرصاص حسب المعادلة :



فإذا جمعنا المعادلتين (2) ، (3) حصلنا على المعادلة التالية :



وهى تمثل التفاعل الكلى للخلية ، وهو نفس التفاعل المبين فى المعادلة (1) إلا أن الطاقة المنطلقة من التفاعل فى هذه الحالة تكون فى صورة طاقة كهربية . أى أن الخلية الجلفانية هى جهاز يمكن بواسطته تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية .

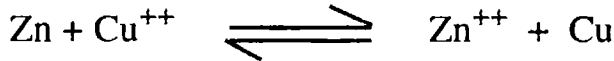
وتتكون الخلية الجلفانية من نصفى خلية أو قطبين ، أحدهما يتم عنده تفاعل التأكسد وهو القطب السالب والثانى يتم عنده تفاعل الاختزال وهو القطب الموجب .

وتنتقل الإلكترونات خلال الأسلاك الموصلة من القطب السالب إلى القطب الموجب . ففي نفس المثال السابق كان قضيب الخارصين المغمور في محلول نترات الخارصين هو القطب السالب وقضيب الرصاص المغمور .

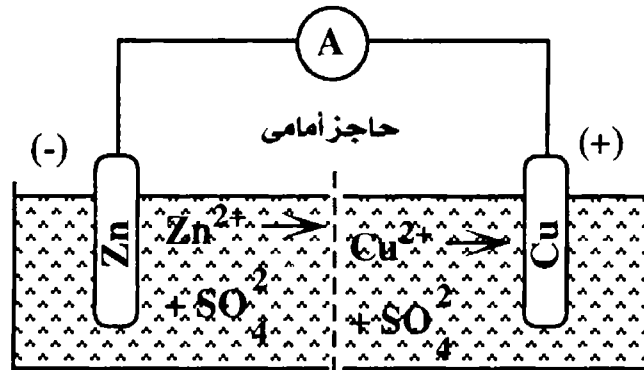
خلية دانيال :

من أبسط وأقدم الخلايا الجلفانية وهي تتكون من قطب من الخارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس ويفصل وعاء خزفي أحد المحلولين عن الآخر (كما في شكل ٢) وتبلغ القوة الدافعة الكهربائية emf لهذه الخلية حوالى واحد فولت ويكون قطب الخارصين فيها هو القطب السالب . وقطب النحاس هو القطب الموجب . ويمكن تفسير عمل الخلية إذا اخترنا التفاعل الأيوني عند كل قطب .

وعند انتقال القطب السالب يجرى التفاعل $Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$ ويزوب الخارصين مكوناً أيوناته الموجبة وينطلق إلكترونان . أما عند القطب الموجب فإن أيونات النحاس تختزل إلى نحاس حسب التفاعل $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ وبذلك يكون التفاعل الكلى للخلية هو مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :



وينطلق من هذه الخلية بناء على ذلك ٢ فاراداي عندما يذوب جرام ذرة من الخارصين أو يترسب جرام ذرة من النحاس .

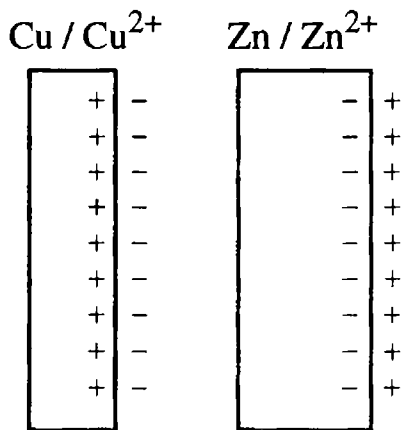


شكل (٢)

جهد القطب :

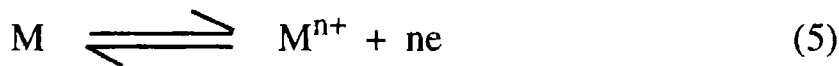
من المعروف أن التيار الكهربى لا ينتقل من نقطة إلى أخرى إلا إذا كان هناك فرق جهد بين نقطتين ، فمن البديهي إذن أنه لابد من وجود فرق جهد بين القطبين فى أى خلية جلفانية سد هذا الفرق فى الجهد فى الحقيقة القوة الدافعة الكهربائية للخلية . ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربائية تختلف من خلية إلى أخرى فقد استنتج نرنست (Nernst) أن لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب ويتوقف على نوع الفلز وتركيز المحلول وقد أوضح نرنست كيف ينشأ جهد القطب كما يلى :

عند وضع فلز ما فى محلول يحتوى على أيوناته فإن الفلز يميل إلى الذوبان فى المحلول ، وفى نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة فى المحلول إلى الترسيب



على سطح الفلز ، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التى تترك سطح الفلز فى الثانية مع عدد الأيونات التى ترسب عليه .

ويمكن تمثيل هذا الاتزان كالاتى :



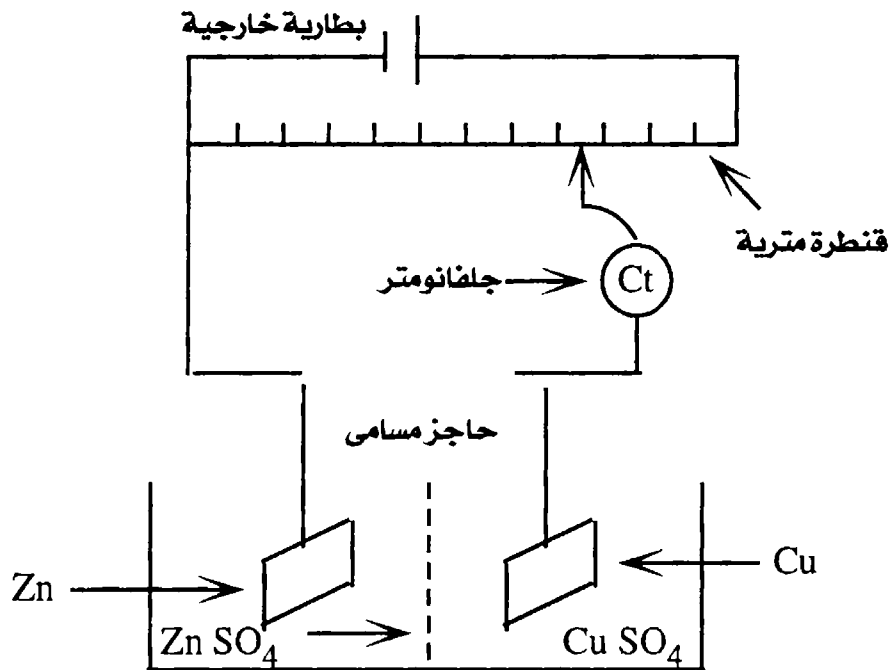
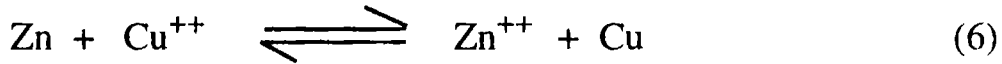
فإذا كان ميل ذرات الفلز إلى التأين يفوق ميل أيوناته للتحول إلى ذرات . كما فى حالة الخارصين الملامس لمحلول من كبريتات الخارصين فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل منه وتتجه إلى المحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنة نتيجة لانتهاى بعض الأيونات عليه . ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد بينهما هو جهد القطب ويكون القطب فى هذه الحالة هو القطب السالب للخلية .

أما إذا كان ميل الأيونات للفلز للتحويل إلى ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل إلى أيونات ، كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول من كبريتات النحاس ، فنجد بعض أيونات الفلز تترسب على سطحه فتكسبه شحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالة القطب الموجب للخلية .

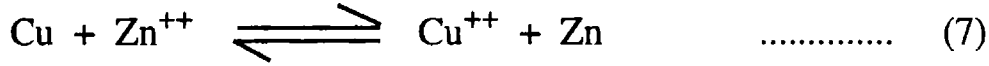
وجدير بالذكر أنه عند وضع فلز في المحلول يحتوى على أيوناته فإن كمية الأيونات التى تنفصل منه أو تترسب عليه تكون ضئيلة جداً بحيث لا يمكن تمييزها بأدق الطرق الكيميائية ، أما فرق الجهد فيكون كبيراً بما فيه الكفاية بحيث يمكن قياسه .

الخلية العكسية وغير العكسية :

القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال ١,٠٩ فولت والتفاعل للخلية هو :



وإذا أثرت قوة دافعة كهربية خارجية عكسية على هذه الخلية مقدارها ١,٠٩ فولت فإن التفاعل داخل الخلية يقف ، ولكن إذا زادت عن ١,٠٩ فولت يلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :

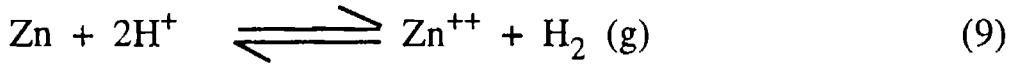


وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية .

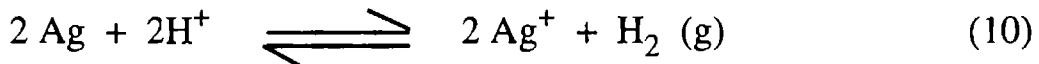
وإذا أثرت قوة دافعة كهربية مساوية للخلية من مصدر خارجي ، فإن التفاعل الكيميائي الذي يسرى داخل الخلية سوف يقف .

وإذا كانت القوة الدافعة الكهربائية الخارجية أكبر من القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، فإن تياراً سوف يبدأ في السريان في الاتجاه العكسي ، وبالتالي ينعكس داخل الخلية .

وأى خلية أخرى لا تفي بهذه الشروط تصبح غير عكسية ، فمثلاً الخلية الآتية : (8) $\text{Zn} \mid \text{H}_2 \text{SO}_4 \text{aq-} \mid \text{Ag}$ تعتبر خلية غير عكسية ، والتفاعل داخل الخلية هو :



ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلى من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :



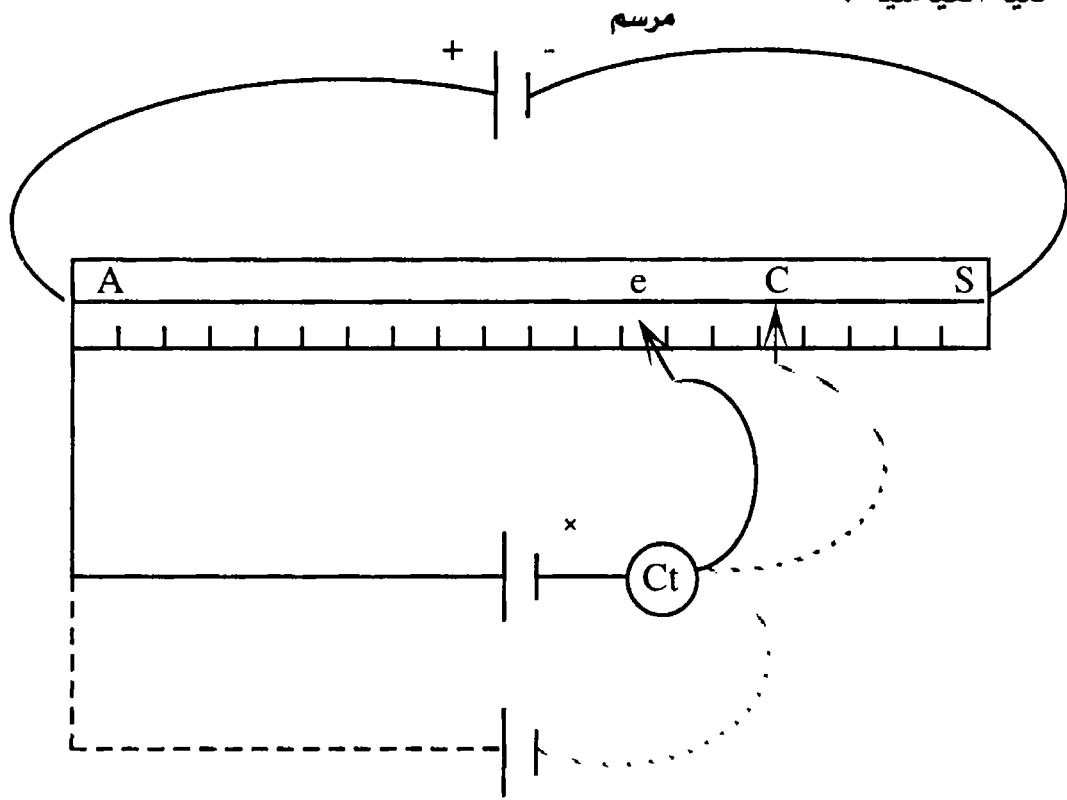
قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية ،

لا يمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية بواسطة فولتميتر ، لأن هذه الطريقة لا تعطى نتيجة دقيقة ، لأن التيار الذي يسحبه الفولتميتر يسبب تغيراً داخل الخلية يؤثر على قيمة الجهد المقاس .

ولقياس القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن الخلية الجلفانية بدقة تستخدم طريقة بوجندورف . وتتكون من مركز ذى جهد كهربى ثابت بطرفى سلك متجانس القطر فقط وتوصل الخلية المراد قياس القوة الدافعة الكهربائية emf لها بحيث يوصل قطبها الموجب بنفس الطرف المتصل بالقطب الموجب للمركم بينما يوصل قطبها السالب بجلفانومتر الذى ينتهى بموصل C يمكن انزلاقه على السلك كما هو واضح فى شكل (٣) وعندما لا ينحرف مؤشر الجلفانومتر فإن ذلك يعنى أن فرق الجهد بين النقطتين AC يتناسب مع القوة الدافعة الكهربائية للخلية باستعمال الخلية مرة أخرى ثم خلية ويتستون (الخلية القياسية) مرة ثانية يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية من العلاقة :

$$\frac{\text{emf of X}}{\text{emf of S}} = \frac{AC}{AC'} \quad (11)$$

حيث إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية القياسية معروفة وكذلك AC طول الشحنة عند استعمال الخلية المجهولة X ، AC2 هو طول السلك عند استعمال الخلية القياسية .



شكل (٣)

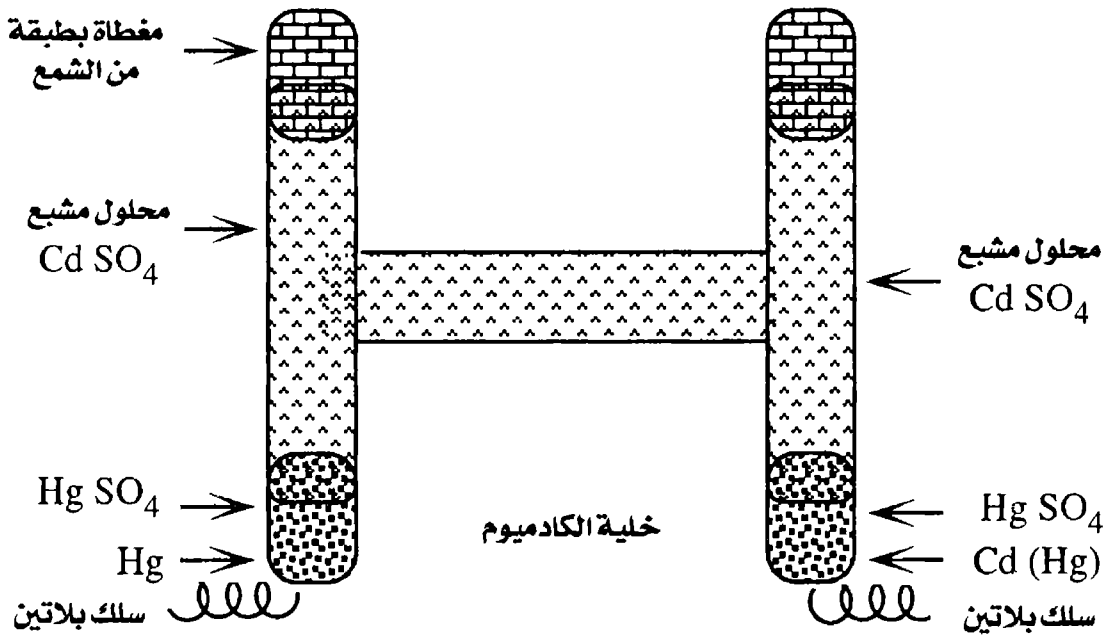
ومن القانون السابق يمكن تقدير قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية المجهولة X .

الخلايا القياسية :

إن دقة قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية يعتمد أساساً على دقة القوة الدافعة الكهربائية للخلايا القياسية التي تستخدم كمرجع معروف في القياس . ومن مميزات الخلايا القياسية المستخدمة أنها خلايا عكسية وجهدها ثابت مع الزمن ولها معامل حرارى صغير ولا تسبب أى أخطاء أثناء مرور التيار الكهربى . ومن أمثلة الخلايا القياسية خلية الكادميوم أو وستون ومنها نوعان المشبع وغير المشبع ولكن النوع الشائع فى الاستعمال هو النوع المشبع .

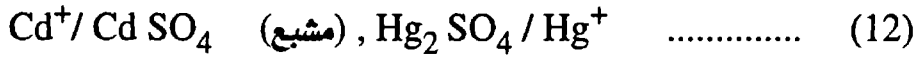
خلية وستون أو خلية الكادميوم :

هذه إحدى الخلايا القياسية الشائعة الاستعمال وتتكون من قطب من الكادميوم المستخدم (القطب السالب) مغمور فى محلول مشبع من كبريتات الكادميوم وقطب من الزئبق (القطب الموجب) مغطى بطبقة من كبريتات الزئبقز بعدها محلول كبريتات الكادميوم المشبع كما فى شكل (٤) .

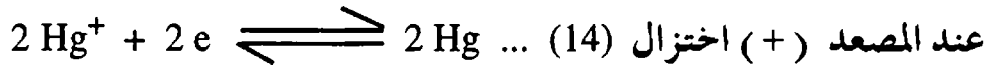
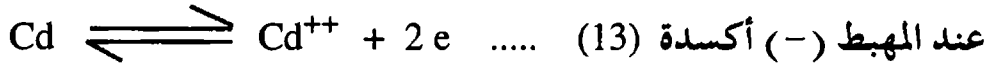


شكل (٤)

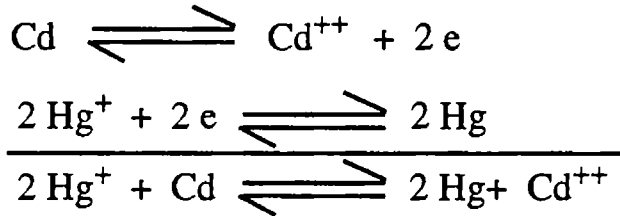
ويعبر عن هذا التركيب بالمعادلة الآتية :



فعند مرور التيار من هذه الخلية يذوب الكادميوم وترسب الزئبق طبقاً لتفاعل الأكسدة والاختزال :



. . . التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (13) ، (14) :



وهذا التفاعل يحدث عند خروج التيار الكهربى من الخلية ولكن عندما يمر تيار خارجى داخل الخلية يحدث التفاعل العكسى لها .

ومعنى ذوبان الكادميوم أنه يكون أيونات الكادميوم فى المحلول . ولما كان الأخير مشبعاً فإن أيونات الكادميوم تكون كبريتات الكادميوم التى تترسب . وبالمثل عند المصعد يترسب الزئبق نتيجة للتفاعل مع كبريتات الزئبقوز ولما كانت الأخيرة شحيحة الذوبان وعلى شكل راسب فمرور التيار يعنى أن تقل كمية الراسب وواضح أن درجة التركيب للمحلول المشبع وبذلك تظل القوة الدافعة الكهربائية للخلية ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة وهى تساوى ١,٠١٨٣ فولت عند درجة ٢٥° م .

تفاعل الخلية والقوة الدافعة الكهربائية :

فى دراسة الخلايا الجلفانية يجب أن نعرف القوة الدافعة الكهربائية لها والتفاعل الذى يتم عند الأقطاب وكذلك اتجاه سريان التيار الكهربى فى الخلية .

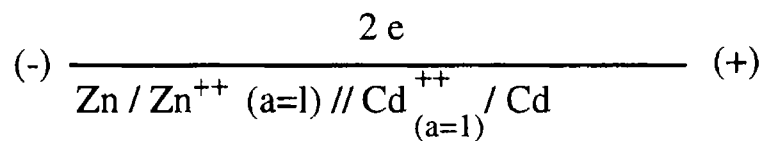
وعموماً فإن المتطلبات الرئيسية التي يجب توافرها في الخلية الجلفانية الناجحة هي :

١ - تتكون الخلية من نصفى خلية بحيث يحتوى كل منها على محلول وموصل كهربى (أى القطب) . وتحدث عملية أكسدة فى أحد نصفى الخلية بينما تحدث عملية اختزال فى النصف الآخر .

٢ - يكون العامل المختزل أو العامل المؤكسد فى نصفى الخلية هو القطب نفسه (كما فى خلية دانيال) ، أو غاز مكوناً لفقايع حول القطب (يصل القطب فى هذه الحالة كموصل فقط) ، أو مادة ذائبة فى محلول وتغمر القطب (ويعمل القطب فى هذه الحالة كموصل فقط أيضاً) . وهناك أنواع أخرى من الأقطاب يمكن استخدامها .

٣ - يكون هناك اتصال بين محاليل نصفى الخلية بطريقة ما بحيث تسمح للأيونات أن تنتقل فيما بينها . ويستخدم الرعاء الفخارى المسامى فى خلية دانيال ، كما يوجد بعض البدائل مثل : الزجاج المسامى ، الألياف المشبعة بمحلول إلكترولى ، أو القنطرة الملحية التى يوضع فيها محلول إلكترولى قوى موضوع فى أنبوبة زجاجية على شكل حرف U ثم يوضع فرعى الأنبوبة فى نصفى الخلية .

ولتوضيح ذلك نفرض أن خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك مغمور فى محلول من أيونات عندما يكون نشاط أيونات مساوية الوحدة وقطب الكادميوم المغمور فى محلول من أيوناته التى يكون نشاطها مساويا الوحدة ومن ناحية أخرى يمكن التعبير عن تركيب الخلية بالمعادلة الآتية :



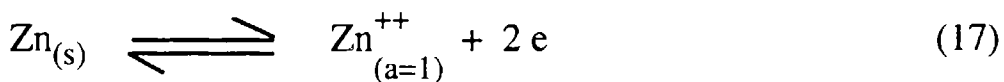
عند درجة ٢٥°م وجد أن قوتها الدافعة الكهربائية المقاسة بواسطة مقياس الجهد تساوى ٠,٣٥٩٠ فولت . ونلاحظ أن القطب الذى تتم عنده الأكسدة يكتب على اليسار بينما القطب الذى يتم عنده الاختزال يكتب على اليمين أى أن القطب السالب على اليسار والقطب الموجب على اليمين ويعنى الخط الرأسى المفرد أن القطب مفصول عن محلوله أو محلول عن آخر بينما الخطين المتوازيين فيمثلان أنبوبة الاتصال الملحية .

أما الأجزاء المؤكسدة فتوجد دائماً فى الوسط والأجزاء المختزلة توجد فى الأطراف أو عند النهايات .

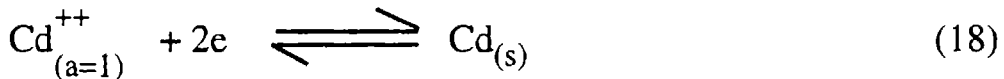
وفى معادلة (16) نجد أن قطب الزنك هو القطب السالب وتتم عنده الأكسدة ويوجد فى الطرف الأيسر من المعادلة أن تخرج منه الإلكترونات لتصل إلى القطب الموجب عن طريق الدائرة الخارجية .

وقطب الكادميوم هو القطب الموجب ويتم عنده الاختزال ويوجد فى الطرف الأيمن من المعادلة أى أنه يكتسب إلكترونات .

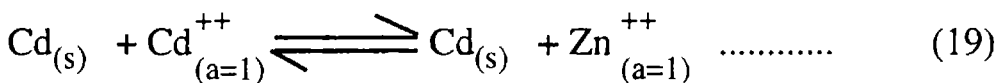
ولتوضيح ذلك نعبر عن تفاعل الأكسدة الذى يتم عند القطب السالب (قطب الزنك) بالمعادلة :



وتفاعل الاختزال الذى يتم عند القطب الموجب (قطب الكادميوم) يعبر عنه بالمعادلة :



وعند جمع معادلة (17) ، (18) ينتج أن :



ومعادلة (19) تعبر عن التفاعل العام للخلية الجلفانية ، أى أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد على التفاعل الذى يحدث عند الأقطاب وكذلك على نشاط الأيونات ودرجة الحرارة التى يتم عندها التفاعل .

العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية والطاقة الحرة ΔG :
الشغل الكهربى المبذول عن طريق الخلايا الجلفانية يصحبه انخفاض فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى الذى يتم داخلها وعندما يصل هذا الشغل إلى أقصاه تصبح الخلية الجلفانية خلية عكسية وفى هذه الحالة نجد أن الانخفاض فى الطاقة الحرة للتفاعل لابد أن يساوى الشغل الكهربى المبذول . ونعبر عن ذلك بالمعادلة الآتية :

$$\Delta G = - n E F \quad \text{.....} \quad (20)$$

حيث إن ΔG هى مقدار التغير فى الطاقة الحرة ، n عدد الفارادات من الإلكترونات فى أى من تفاعل القطبين (عدد الفارادات من الإلكترونات فى تفاعل كل قطب متساوية بحيث تتوازى فى التفاعل الكلى) ، F الفارادى أى أن واحد فارادى أى يساوى الشحنة على كل إلكترون ، E القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

القوة الدافعة الكهربائية للخلية العكسية تقدر بواسطة التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخلياً طبقاً للمعادلة السابقة . ونلاحظ أن هذه المعادلة عبارة عن حلقة وصل بين الديناميكا الحرارية والكيمياء الكهربائية ، ومن خلالها أيضاً يمكن حساب التغير فى الخواص الديناميكية الحرارية للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخل الخلية عن طريق معرفة القوة الدافعة الكهربائية .

إذا كان التفاعل الكهربى فى الخلية الجلفانية تلقائياً عند ثبوت درجة الحرارة والضغط نجد أن التغير فى الطاقة الحرة ΔG يأخذ إشارة سالبة كذلك القوة

الدافعة الكهربائية تأخذ إشارة موجبة أما إذا كان غير تلقائي فإن ΔG تأخذ إشارة موجبة والقوة الدافعة تأخذ إشارة سالبة . وفي حالة الاتزان يكون كل من E , Δg مساوياً للصفر .

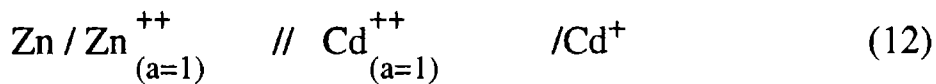
جدول (١) نوع التفاعل والعلاقة بين إشارتي E , ΔG :

نوع التفاعل	ΔG	E
تلقائي	-	+
غير تلقائي	+	-
اتزان	صفر	صفر

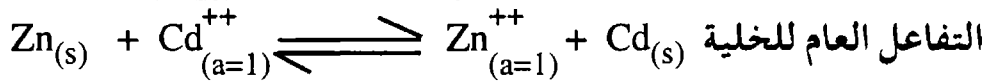
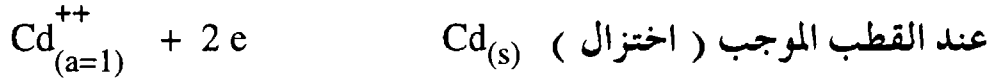
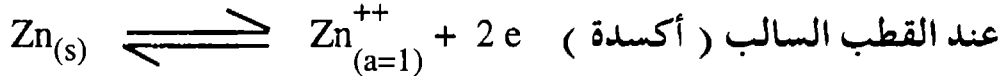
القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية التي نناقشها وندرسها الآن ناتجة عن التفاعلات التلقائية التي تحدث داخلياً ، وهي عبارة عن خلايا عكسية وقوتها الدافعة تأخذ إشارة موجبة . ولكي نحقق هذا الفرض نتبع التعليمات الآتية :

١ - تكتسب الخلية الجلفانية المكتسبة بشرط أن يكون القطب السالب على الطرف الأيسر والقطب الموجب على الطرف الأيمن . وبذلك تنتقل الإلكترونات من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن خلال الدائرة الخارجية . وبذلك يكون التفاعل الذي يحدث داخل الخلية تلقائياً والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تأخذ إشارة موجبة .

لتوضيح هذه القاعدة نأخذ المثال الآتي :



٢ - تكتب الخلية بشرط أن يكون قطب الزنك السالب على الطرف الأيسر وقطب الكادميوم الموجب على الطرف الأيمن أى أن يحدث أكسدة عند قطب الزنك - واختزال عند قطب الكادميوم . ويعبر عن التفاعل عند كل قطب والتفاعل العام للخلية بالمعادلات الآتية :



. . القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى :

$$E_{25^\circ\text{C}} = E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} (\text{أكسدة}) + E_{\text{Cd}^{++} / \text{Cd}} (\text{اختزال})$$

$$E_{25^\circ\text{C}} = +0.3590 \text{ Volt} \quad (\text{إشارة موجبة})$$

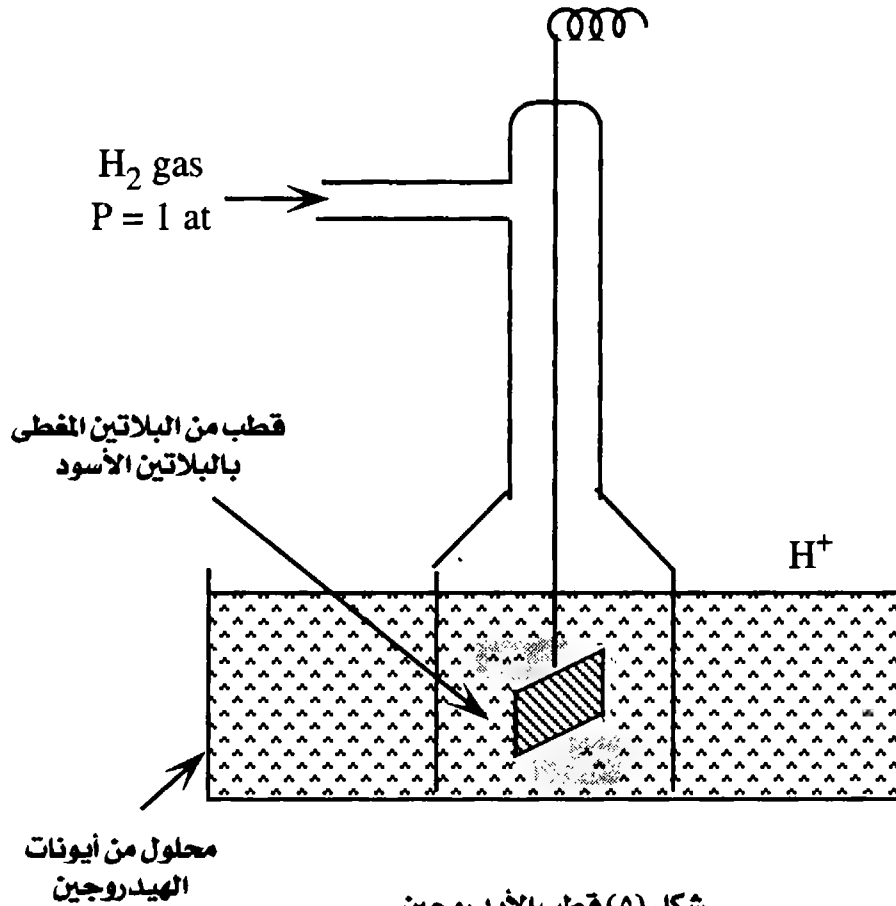
أما فى حالة عكس وضع الأقطاب فى المثال السابق نلاحظ فولت $E = -0.3590$ أى أن القوة الدافعة الكهربائية تأخذ إشارة سالبة أى أن التفاعل الذى يتم داخلياً غير تلقائى .

وبالتالى لابد من عكس الأقطاب مرة أخرى لكى تصبح الخلية فى الوضع الصحيح .

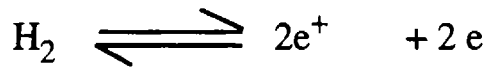
تعيين جهد القطب :

تتكون الخلية الجلفانية من نصفى خلية ، كل منها يكون ما يسمى بالقطب وعلى أحد القطبين تحدث أكسدة وعند القطب الآخر يحدث اختزال . والجهد الناشئ بين القطب ومحلوله يسمى جهد القطب ، أو جهد نصفى الخلية . وبالرغم من وجود طريقة دقيقة سهلة لقياس الجهد الكلى لخلية جلفانية كاملة باستخدام مقياس الجهد ، إلا أنه لا يوجد طريقة دقيقة لقياس القطب بمفرده

وللتغلب على هذه الصعوبة اعتبر قطب الأيدروجين (شكل ٥) أساساً لقياس قيمة الأقطاب وأعطى قيمة صفر عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً ١ جو ونشاط أيون الهيدروجين مساوياً أيضاً الرحدة وعند درجة ٢٥ م° .



وتفاعل هذا القطب الهيدروجيني القياسي كجزء من الخلية الجلفانية هو :



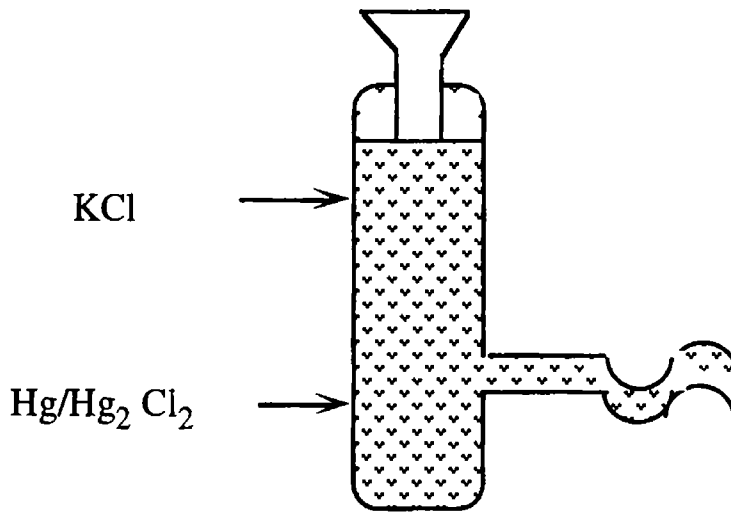
ويكون قطب الهيدروجين القطب السالب أو الموجب في الخلية الجلفانية يعطى حسب قابلية نصف الخلية الأخرى في اكتساب أو فقد الإلكترونات ومن الجدير بالذكر أن اعتبار جهد الهيدروجين مساوياً الصفر لا يعطى قابلية التفاعلات في المعادلة السابقة للسريان من عدمه .

ولتعيين الجهد المجهول للقطب فى محلوله . ننشئ خلية كاملة تتكون من القطب المجهول كنصف خلية والقطب الهيدروجين القياسى كنصف الخلية الآخر . ويكون الجهد الدافع هو جهد نصف الخلية المجهولة مباشرة لأن جهد قطب الهيدروجين يساوى صفراً .

وعلى وجه العموم وجد عملياً من الصعب تحضير قطب الهيدروجين القياسى واستخدامه فى تعيين جهد الأقطاب ولكن يستخدم لهذا الغرض أقطاب أخرى قياسية مثل أقطاب الكالوميل .

قطب الكالوميل :

يتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئبق النقى ثم يوضع فوقها طبقة الزئبق النقى ثم يوضع فوقها طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق ويغطى بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالوميل يتوقف على درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فى تحضير القطب ، ويوجد ثلاثة أنواع من قطع الكالوميل طبقاً لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فيها مثال القطب المشبع والقطب العيارى والقطب غير العيارى ولكن القطب المشبع هو أكثر الأنواع شيوعاً نظراً لسهولة تحضيره كما فى الشكل (٦) .



شكل (٦)

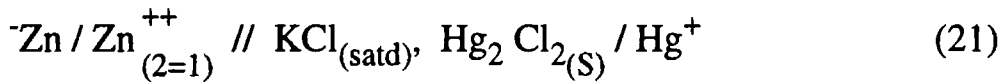
وجهد أقطاب الكالوميل المختلفة المقاسة على أساس مقياس قطب الأيدروجين القياسي ممثلة في الجدول رقم (٢) ووجد أن هذه الجهود تتأثر بتغير درجة الحرارة وتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم .

جدول (٢)
جهود أقطاب الكالوميل

الإنكترود	الرمز	$E_{25^{\circ}O}$	التفاعل
كولوم 0.1N	$Hg / Hg_2 Cl_{(s)} / KCl (0.1N)$	0.3338	$Hg_2 Cl_{2(s)} + 2 e = 2 Hg_{(l)} + 2 Cl^{-} (0.1N)$
كولوم 1N	$Hg / Hg_2 Cl_{2(s)} / KCl (1 N)$	0.2800	$Hg_2 Cl_{2(s)} + 2 e = 2 Hg_{(l)} + 2 Cl^{-} (1 N)$
كولوم قياسي 1	$Hg / Hg_2 Cl_{2(s)} / KCl, (satd)$	0.2415	$Hg_2 Cl_{2(s)} + 2 e = 2 Hg_{(l)} + 2 Cl^{-} (setd)$

ولقياس قطب الجهد المجهول في محلوله تنشأ خلية جلفانية تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الكالوميل كنصف الآخر وبواسطة مقياس الجهد يعين جهد الخلية مع العلم أن جهد قطب الكالوميل المستخدم معروف قيمته بالضبط .

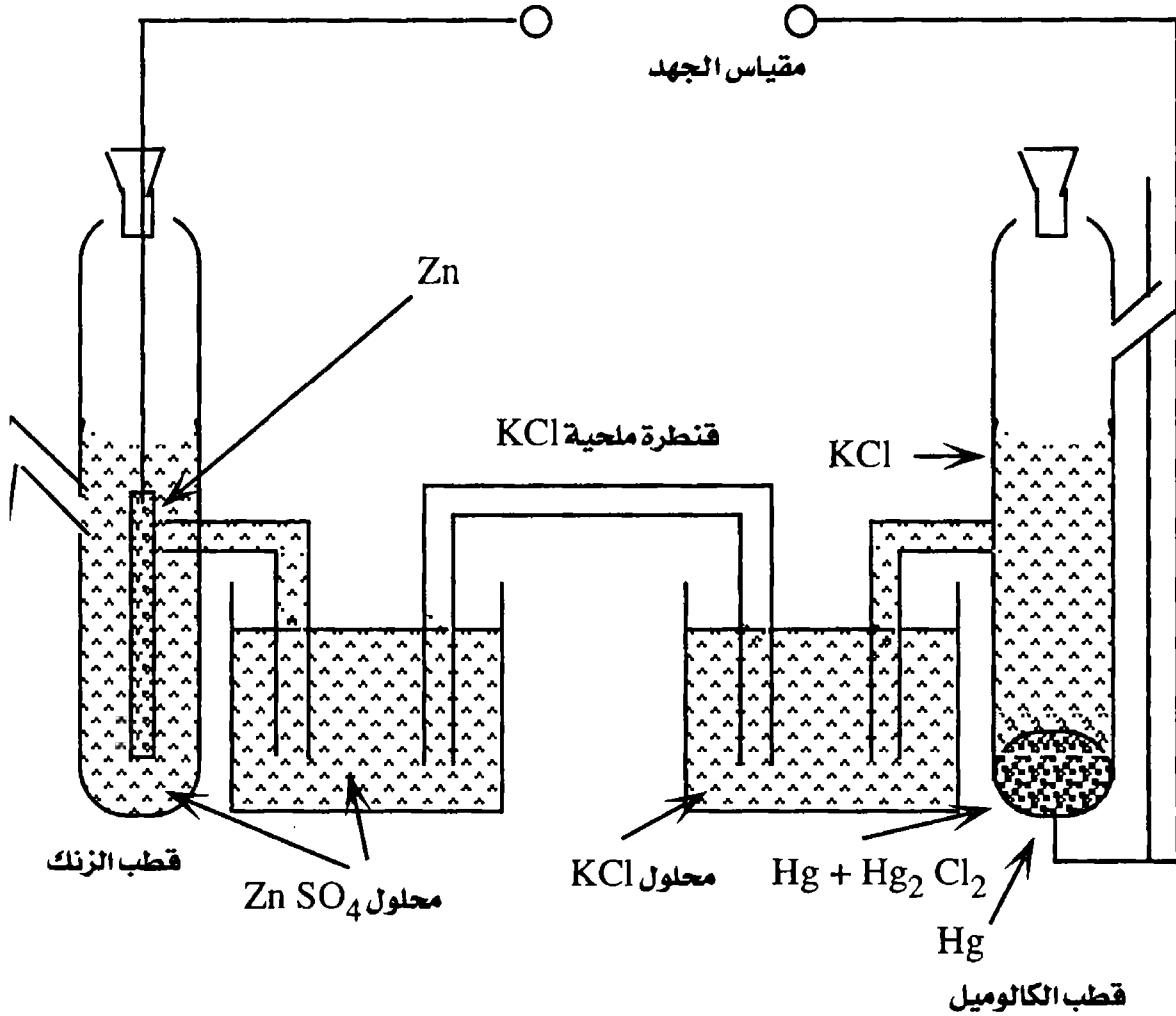
لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما في الشكل (٧) والمثلة بالمعادلة (22) .



توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما في الطريقة السابقة . ثم تعيين الجهد الكلى للخلية ومن معرفة جهد قطب الكالوميل يمكن تعيين جهد قطب الزنك .

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Zn}} + E_{\text{Calomel}} \quad (22)$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}} \quad (23)$$



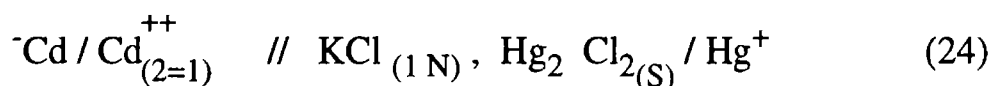
شكل (٧) قياس جهد قطب الزنك

ومن معادلة (23) نستنتج قيمة جهد قطب الزنك .

حساب جهود الأقطاب الفردية :

تستخدم الطريقة السابقة لحساب جهود الأقطاب الفردية المختلفة مع ملاحظة وضع هذه الأقطاب بالنسبة لقطب الكالوميل بالنسبة للخلايا الجلفانية المتكونة .

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الأول الممثل بالخلية الآتية :



جهد الخلية عند درجة ٢٥ م يساوى : $E_{\text{Coll}} = 0.6830 \text{ Volt}$

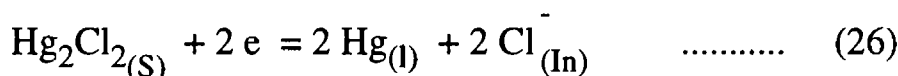
وجهد قطب الكالوميل عند ٢٥ م يساوى : $E_{\text{Calomel}} = 0.2800 \text{ Volt}$

ونلاحظ الآتى :

١ - قطب الكادميوم يعتبر القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :



٢ - قطب الكالوميل يعتبر القطب الموجب للخلية أى أن يحدث عنده اختزال ويمثل بالمعادلة :



٣ - القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cd}} + E_{\text{Calomel}} \quad (27)$$

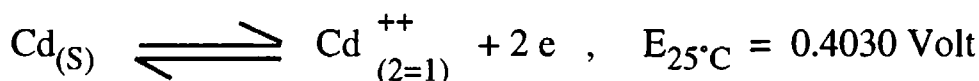
$$0.6830 = E_{\text{Cd}} + 0.2800$$

$$E_{\text{Cd}} = 0.6830 - 0.2800$$

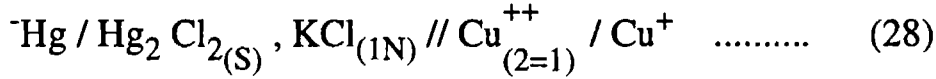
$$E_{\text{Cd}} = 0.4030 \text{ Volt.}$$

ومما سبق نجد أن التفاعل والقوة الدافعة الكهربائية عند درجة ٢٥ م لقطب

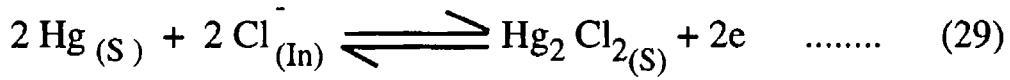
الكالوميل $\text{Cd} / \text{Cd}_{(2=1)}^{++}$ تعطى بالمعادلة الآتية :



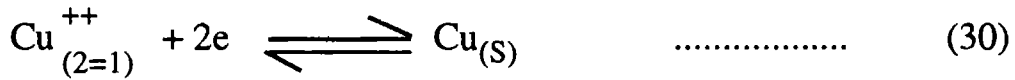
المثال الثاني : يمثل بالخلية التالية :



وتتكون الخلية من قطب من الكالوميل العيارى وقطب من النحاس يغمر فى محلول من أيوناته التى يكون نشاطها مساوى للوحدة ولقد وجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عند درجة ٢٥ م تساوى $E_{\text{Cell}} = 0.0570 \text{ Volt}$ مع العلم أن قطب الكالوميل هو القطب السالب أى أن يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :



القوة الدافعة الكهربائية لقطب الكالوميل لتفاعل الأكسدة يساوى $E_{\text{Calomel}} 25^\circ\text{C} = - 0.2800 \text{ Volt}$. تفاعل الاختزال يتم عند قطب النحاس بالمعادلة :



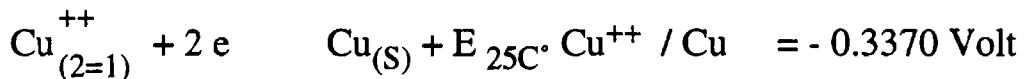
وجهد قطب النحاس المغمور $\text{Cu}^{++} / \text{Cu}$ يمكن استنتاجه من المعادلة العامة للخلية كما يلى :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Calomel}} + E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}}$$

$$0.0570 = - 0.2800 + E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}}$$

$$E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}} = 0.0570 + 0.288 = 0.3370 \text{ Volt}$$

أى أن جهد قطب النحاس $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}_{(a=1)}$ وتفاعله عند ٢٥ م يعطى بالمعادلة :



حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلايا من جهود الأقطاب الفردية :
من الممكن حساب القوة الدافعة الكهربائية من معرفة جهود الأقطاب المختلفة وتفاعلاتها التى تتكون منها الخلايا المختلفة عند درجة حرارة معينة .

مثال (١) :

احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية $\text{Cd} / \text{Cd}^{++}_{(a=1)} // \text{Cu}^{++}_{(a=1)} / \text{Cu}$ مع

العلم أن جهد قطب $\text{Cd} / \text{Cd}^{++}_{(a=1)}$ يساوى $E_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} = 0.4030 \text{ Volt}$

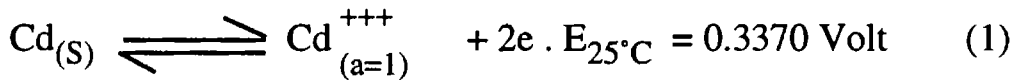
عند ٢٥ م .

وكذلك قطب النحاس $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}_{(a=1)}$ يساوى $E_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} = - 0.337 \text{ Volt}$

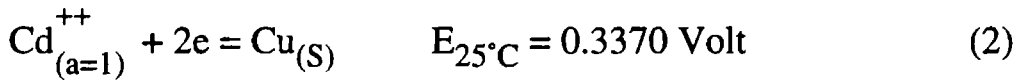
عند ٢٥ م .

الحل

الخلية تتكون من قطب الكادميوم السالب وقطب النحاس الموجب أى أن تحدث أكسدة عند الكادميوم واختزال عند قطب النحاس ، وتفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :



تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :



عند جمع (1) و (2) يصبح التفاعل العام للخلية الذى يعطى :



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع جهد قطب الكادميوم

وجهد قطب النحاس المثل بالمعادلة (4) :

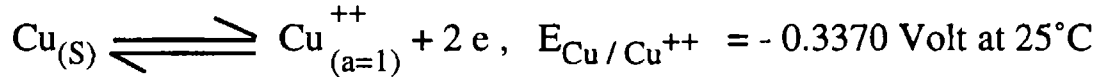
$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} + E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}} \quad (4)$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.4030 + 0.3370 + 0.7400 \text{ Volt} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}.$$

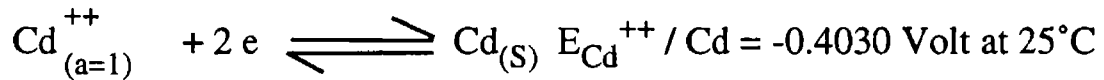
لما سبق نستنتج الآتى :

١ - إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية الموجودة المحسوبة من جهود الأقطاب الفردية تعطى قيمة موجبة فإن هذا يدل على أن الخلية صحيحة وتلقائية وكذلك الأقطاب الفردية موضوعة فى أماكنها المناسبة .

٢ - أما إذا افترض أن قطب النحاس فى المثال السابق هو القطب السالب للخلية وقطب الكادميوم القطب الموجب نجد أن القوة الدافعة الكهربائية المحسوبة تعطى قيمة سالبة أى الخلية غير تلقائية وكذلك وضع الأقطاب غير صحيح فى تكون الخلية أى أن تفاعل الأكسدة الذى يتم عند قطب النحاس يعطى بالمعادلة :

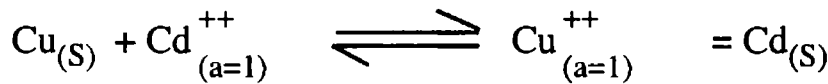


وتفاعل الاختزال الذى يتم عند قطب الكادميوم يعطى بالمعادلة :



°. . التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع تفاعل الأكسدة والاختزال الذى

يعطى بالمعادلة :



°. . القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع جهد قطب النحاس

وجهد الكادميوم وتعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Coll}} = -0.3370 - 0.4050 = -7400 \text{ Volt.}$$

ونلاحظ أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ذى قيمة سالبة والتفاعل الحادث لها عبارة عن تفاعل غير تلقائى أى أن الخلية فى وضع غير صحيح ولكى نصحح هذا الخطأ لابد أن نعكس وضع الأقطاب ثم نستنتج بعد ذلك القيمة الصحيحة لقوتها الدافعة .

**ملخص القوانين التي تتحكم في تفاعلات الخلايا الجلفانية وقوتها الدافعة الكهربائية
التفاعل الذى يحدث فى الخلية الجلفانية :**

- ١ - عبارة عن مجموع تفاعلين لقطبين فرديين ، أحدهما تفاعل أكسدة ويتم عند القطب السالب والآخر تفاعل اختزال ويتم عند القطب الموجب .
- ٢ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية عبارة عن المجموع الجبرى لجهد الأكسدة وجهد الاختزال .
- ٣ - عند كتابة الخلية لابد أن يكون القطب السالب فى الطرف الأيسر والقطب الموجب فى الطرف الأيمن ، أى أن الإلكترونات تخرج من القطب السالب إلى القطب الموجب ، ومن (١) ، (٢) نستنتج القوة الدافعة الكهربائية للخلية وتفاعلاتها . وإذا كانت الخلية فى وضعها الصحيح نجد أن التفاعل يكون تلقائياً والقوة الدافعة تأخذ إشارة موجبة .
- ٤ - عندما يكون افتراض الخلية الجلفانية فى وضع الخطأ ، فإننا نجد التفاعل الذى يكون بداخلها غير تلقائى وقيمة القوة الدافعة سالبة ولكى نصحح هذا الخطأ لابد أن نعكس وضع الأقطاب المكونة للخلية مع تغيير إشارة جهود الأقطاب ثم نكرر البند الثانى على الوضع الجديد نجد أن الخلية تصبح فى الوضع الصحيح أى أن تفاعلها تلقائياً وقيمتها الدافعة الكهربائية تأخذ قيمة موجبة .

العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية والخواص الديناميكية الحرارية

(التغير في المحتوى الحرارى ΔH ، التغير في الأنتروبيا ΔS)

إن التغير في الطاقة الحرة ΔG لأى تفاعل كيميائى يحدث داخل الخلية الجلفانية العكسية يكون مرتبطاً بالتغير في المحتوى الحرارى لهذا التفاعل طبقاً لمعادلة جينز همولتز :

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_P \quad (31)$$

ومما سبق نجد أن العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة والقوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية العكسية يعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta G = - nmf \quad (20)$$

إذا فاضلنا معادلة (20) بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نجد أن:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -nf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (32)$$

ومن معادلة (20) ، (32) ينتج أن :

$$-nHf = \Delta H - nTf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (33)$$

$$\Delta H = nTf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - nHf \quad (34)$$

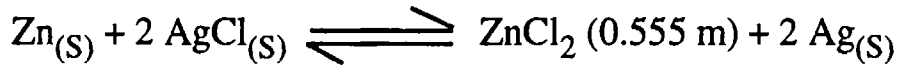
$$\Delta H = nf \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right) \quad (35)$$

ومن المعادلة (35) يمكن حساب ΔH (التغير في المحتوى الحرارى) من قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E) والمعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$.

إن قيمة ΔH تصبح بالجول عندما تكون قيمة E بالفولت ، F بالكولوم . وكذلك $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ المعامل الحرارى للقوة الدافعة بالفولت / درجة مطلقة.

مثال (١) :

احسب ΔH للتفاعل الآتي :



حيث $E_{O^{\circ}C} = 1.015 \text{ Volt}$ بينما المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T^{\circ}} \right)_P = - 4.02 \times 10^{-4} \text{ Volt Por } k^{\circ} \quad \text{يساوى}$$

الحل

من التفاعل السابق نلاحظ أن ٢ فارادى ناتجة من التفاعل أى أن :

$n = 2$ الفارادى يساوى جول $F = 96500$ وكذلك درجة الحرارة المطلقة T

تساوى $T = 273^{\circ}K$

$$\begin{aligned} \Delta H &= nF \left(T \frac{\partial E}{\partial T^{\circ}} - E \right) \\ &= 2 \times 96500 (275 \times - 7.02 \times 10^{-4} - 1.015) \\ &= - 217100 \text{ جول} \\ &= \frac{- 217100}{4.184 \times 100} \end{aligned}$$

$$\Delta H = - 51.9 \text{ كيلو سعر}$$

عند قياس حرارة التفاعل السابق بواسطة مقياس الحرارة وجد أنها تساوى

كيلو سعر $\Delta H = 52.050$ مما سبق نلاحظ أن الحرارة الناتجة عن التفاعل والمحسوبة بواسطة القوة الدافعة الكهربائية متساويين تقريباً .

إن معادلة (31) تدل بوجه عام على أن ΔG تختلف عن ΔH بالمقياس

$T \left(\frac{\partial G}{\partial T^{\circ}} \right)_P$ ، وعند وضع معادلة (31) فى الصورة الآتية :

$$\Delta G - \Delta H = - nET \frac{\partial E}{\partial T^{\circ}} \quad (36)$$

نجد أن ΔG لأي تفاعل كهروكيميائي تساوي ΔH عند تكون $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ مساوية لقيمة الصفر .

ومن القانون الثاني للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (37)$$

أي أن :

$$\Delta G - = \Delta H - T \Delta S \quad (38)$$

ومن المعادلتين (36) ، (38) نستنتج أن :

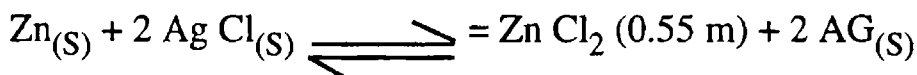
$$- T \Delta S = - nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (39)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (40)$$

ومن معادلة (40) يمكن حساب ΔS (التغير في إنتروبيا التفاعل) من قيمة المجال الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية .

مثال (٢) :

احسب ΔS (التغير في إنتروبيا التفاعل) للخلية الجلفانية التى لها التفاعل الآتى :



$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - 4.02 \times 10^{-4} \quad \text{إذا كان المعامل الحرارى يساوى}$$

الحل

$$n = 2$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ &= 2 \times 9.6500 \times 4.02 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

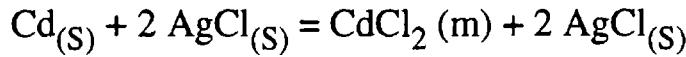
$$= - 77.59 \text{ Joules } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$= \frac{- 77.59}{4.184}$$

$$\Delta S = - 18.55 \text{ سعر}$$

مثال (٣) :

احسب ΔH للتفاعل الآتي :



حيث إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية عند درجة ٢٥ م تساوى :

$$E_{25^\circ\text{C}} = 0.6785 \text{ Volt}$$

والمعامل الحرارى لها يساوى :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - 0.00065 \text{ Volt} / ^\circ\text{C}$$

الحل

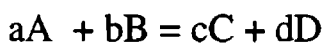
$$\Delta H = nF \left(T \frac{(\partial E)_p}{\partial T} + E \right)$$

$$\Delta H = \frac{2 \times 96500}{4.183} (298 (- 0.00065) - 0.6785)$$

$$\Delta H = - 40.08 \text{ K. Cal.}$$

استنتاج معادلة جهد القطب بواسطة الخواص الديناميكية الحرارية (معادلة نرنست) :
إن جهود الأقطاب الفردية والخلايا الجلفانية لا تعتمد فقط على طبيعة ونوعية الأقطاب بل تعتمد كذلك على درجة حرارة ونشاط المحاليل المستخدمة في الخلايا الجلفانية . ويمكن استنتاج القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية لأي تفاعل كهروكيميائي من قوانين الديناميكا الحرارية .

ويعبر عن التفاعل العام بالآتي :



(41)

الذى يحدث داخل الخلية نتيجة لمرور n فارادى .

إن تغيراً في الطاقة الحرة ΔG للتفاعل الكهروكيميائي يعتبر دالة لنشاط المواد الناتجة ونشاط المواد المتفاعلة الذى يعطى بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (42)$$

حيث إن a, s عبارة عن نشاط المواد الناتجة والمواد المتفاعلة، ΔG° التغير في الطاقة الحرة القياسية وهى عبارة عن التغير في الطاقة الحرة عندما يكون نشاط المواد مساوى للوحدة .

ومما سبق نجد أن :

$$\Delta G = - n E F$$

وفى الحالة القياسية تصبح المعادلة السابقة فى الصورة الآتية :

$$\Delta G^\circ = - n E^\circ f \quad (43)$$

حيث إن E° جهد القطب القياسى وهو عبارة عن جهد القطب عندما يكون نشاط أيوناته مساوياً للوحدة .

وبالتعويض فى معادلة (42) عن $\Delta G^\circ, \Delta G$ من المعادلتين السابقتين ينتج أن :

$$- n E f = - n E^\circ f + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (44)$$

$$E = E^\circ - \frac{R T}{n f} \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (45)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nf} \log_{10} \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (46)$$

معادلة (45) تعطى دالة جهد القطب أو جهد الخلية الجلفانية كدالة لنشاط المواد الناتجة والمتفاعلة . ونجد أن E° ثانية عند ثبوت درجة الحرارة وهي خاصية مميزة لجهود الأقطاب والخلايا الجلفانية حيث إن القوة الدافعة الكهربائية للأقطاب أو الخلايا الجلفانية تصبح فى الحالة القياسية عندما يكون نشاط المواد المتفاعلة الناتجة مساوياً للوحدة .

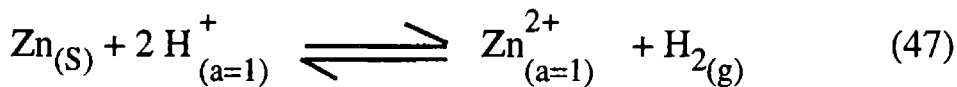
ومن المعادلة السابقة نجد أن E جهد القطب ، E° جهد القطب القياسى R ثابت الغازات وتأخذ القيمة 8.315 Joule ، T لدرجة الحرارة المطلقة ، n عدد الإلكترونات الخارجة أو الداخلة فى التفاعل ، F الفاراداي يساوى ٩٦٥٠٠ كولومب .

تعيين جهد القطب القياسى :

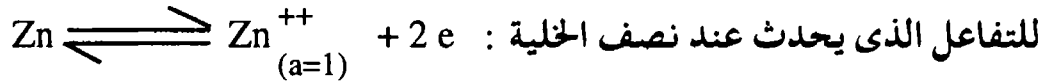
لتعيين الجهد القياسى للقطب . تنشأ خلية متكاملة تتكون من القطب المراد قياس جهده كنصف خلية وقطب الهيدروجين كنصف الخلية الآخر وجهد تلك الخلية يحدده مقياس الجهد مع العلم أن الجهد القياسى للهيدروجين يساوى صفراً أى أن الجهد القياسى المقاس هو الجهد القطب الآخر . ولابد أن يكون نشاط أيونات المحلول للقطب المراد قياسه مساوياً للوحدة .

تعيين جهد قطب الخارصين القياسى :

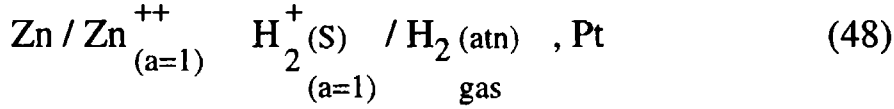
يغمر قطب الخارصين فى محلول نشاطه الوحدة من أيونات الخارصين ويتصل مع قطب الهيدروجين القياسى لعمل خلية جلفانية وتجرى التفاعل طبقاً للمعادلة التالية :



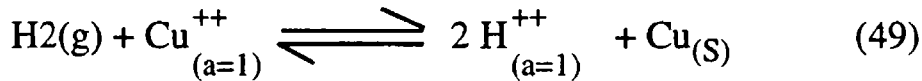
وجهد الخلية المقاس بمقياس الجهد = 0.76 فولت وينسب قيمة هذا الجهد



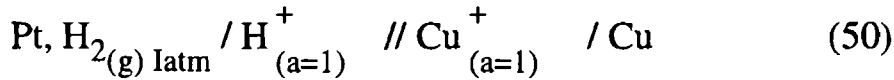
وتمثله الخلية الجلفانية :



وإذا استبدلت نصف الخلية $\text{Zn} / \text{Zn}^{++}_{(a=1)}$ بنصف الخلية $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}_{(a=1)}$ فإن مقياس الجهد يقرأ 0.134 فولت ولكن تعكس التوصيلات الموصلة لمقياس الجهد فبينما كان التيار يسرى خلال الدائرة الكهربائية الخارجية من الخارصين إلى الهيدروجين فإنه فى حالة النحاس يسرى من الهيدروجين إلى النحاس لأن قطب الهيدروجين له ميل أكبر لفقد الإلكترونات عن قطب النحاس وذلك فإن تفاعل الخلية يحدث كما يلى :



ويمثل الخلية ما يلى :



وبهذه الطريقة أمكن إيجاد جهود الأقطاب المفردة القياسية E° بترتيب يتناقض فيه قيمة الجهود بالمقارنة مع جهد قطب الأيدروجين القياسى ، ويعنى التعبير القياسى أن جميع الأيونات نشاطها مساوياً للوحدة . وكتبت تفاعلات الأكسدة للأقطاب عند درجة حرارة ٢٥ م .

والقيمة المرادفة للجهد تسمى جهد التأكسد القياسى C والتفاعلات ذات جهد التأكسد الأعلى وبالتالى ذات القابلية الأكثر لفقد الإلكترونات عن التفاعل : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} + 2e$ ويوضع قبل قيمتها العلامة (+) وتلك ذات جهد التأكسد الأقل من الهيدروجين يوضع قبلها العلامة (-) ونجد أن الأقطاب مرتبة طبقاً للسلسلة الكهروكيميائية .

السلسلة الكهروكيميائية :

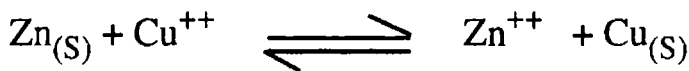
تقاس قابلية تفاعل القطب للسريان بقيمة جهده . وتقاس فاعلية العنصر بفاعليته للتحويل للحالة الأيونية .

ويميل الفلزات لفقد الإلكترونات بحيث إنه كلما كبر جهده الأكسدة بالنسبة له كلما كان العنصر أكثر فاعلية كلما أصبح عامل مختزل . وبذا فإن العناصر بالسلسلة الكهروكيميائية مرتبة بترتيب يتناقض فيها فاعليتها أى أن السلسلة الكهروكيميائية هى عبارة عن تقييم كمى لترتيب فاعلية الفلزات . وكلما كان العنصر موجوداً فى مكان منخفض فى الترتيب كان ذلك دليلاً على أنه عامل مؤكسد .

كما أن قدرة الخارصين لفقد الإلكترونات وتكوين أيونات Zn^{2+} فى محلول أحادى النشاط مع أيوناته تقاس بقيمة الجهد $+0.76$ فولت . وبالنسبة للتفاعل العكسى فإن اكتساب الإلكترونات بواسطة أيونات الخارصين Zn^{2+} لتكوين فلز الخارصين $Zn(S) + 2e = Zn^{2+}$ فإن القيمة المطلقة للجهد لا تتغير ولكن الذى يتغير هى الإشارة ويصبح مساوياً للمقدار -0.76 فولت وتعنى القيمة السالبة للجهد أن أيونات الخارصين Zn^{2+} فيها ميل أقل لاكتساب الإلكترونات وتصبح أيونات Zn^{2+} عوامل مؤكسدة فقيرة نسبياً أى أن معدن الخارصين يصبح عاملاً مختزلاً قوياً وعاملاً مؤكسداً ضعيفاً .

وعلى وجه العموم فإن الحالة المختزلة لعنصر يمكنها اختزال الحالة المؤكسدة لأى عنصر يليه فى السلسلة الكهروكيميائية .

ونجد أن فلز الخارصين يختزل أيونات النحاس :

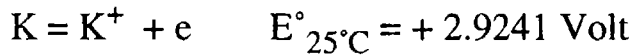


ولكن التفاعل العكسى لا يحدث تلقائياً لأن Cu لا يمكنه اختزال أيونات Zn^{2+} . وفى الخلايا الجلفانية نجد أن العنصر أو القطب الموجود فى أعلى السلسلة الكهروكيميائية سوف يصبح مصدراً للإلكترونات وبالتالى هو القطب السالب. بينما القطب الآخر الذى يليه فى السلسلة يصبح القطب الموجب.

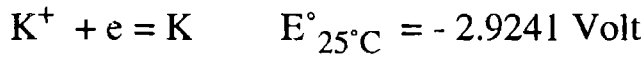
وعلى وجه العموم E° بالنسبة لقطب الأكسدة نأخذ من الجدول بإشارتها كما هي بينما E° بالنسبة لقطب الاختزال لابد أن تعكس الإشارة الموجودة بالجدول.

مثال (١) :

تفاعل الأكسدة بالنسبة لقطب البوتاسيوم يعطى بالمعادلة التالية :



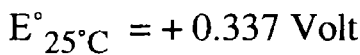
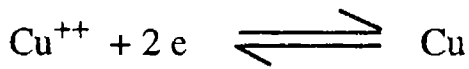
أى أن E° موجب ولكن إذا كان التفاعل حدث فى الاتجاه العكسى :



°. القيمة المطلقة للجهد واحدة ولكن تعكس الإشارة فى الحالة الثانية .

مثال (٢) :

فى حالة النحاس نجد أن تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة الآتية :



أى أن القيمة المطلقة للجهد القياسى ثابتة ولكن تعكس إشارتها ولكن فى حالة تفاعل الأكسدة التى تعطى بالمعادلة التالية :



نجد أن :

$$E^\circ_{25^\circ\text{C}} = 0.357 \text{ Volt}$$

وهي قيمة الجهد القياسي لتأكسد قطب النحاس .

مثال (٣) :

احسب الجهد القياسي للخلية الجلفانية الممثلة بالتفاعل الآتي :



مع العلم أن :

$$E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} = -0.3370 \text{ Volt} , E^\circ_{25^\circ\text{C}} \text{ Zn} / \text{Zn}^{2+}_{(a=1)} = +0.76108 \text{ Volt}$$

(قيم جهود الأقطاب دائماً توضح في حالة الأكسدة) .

الحل

جهد الخلية القياسي هو عبارة عن المجموع الجبري لجهود الأقطاب أي أن :

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + E^\circ_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}}$$

في الخلية السابقة نجد أن قطب الزنك يحدث عنده أكسدة أي أن E° للزنك

لا بد أن تأخذ إشارة موجبة ولكن قطب النحاس يحدث عنده اختزال وقيمة E°

للنحاس تأخذ إشارة موجبة أيضاً أي أنه لا بد أن تنعكس الإشارة

$$E_{\text{Cell}} = 0.7618 + 0.3370$$

$$E_{\text{Cell}} = +1.0988 \text{ Volt}$$

تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب :

في معادلة جهد القطب (معادلة نرنست)

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} \frac{a_{\text{نواتج}}}{a_{\text{متفاعلات}}}$$

نجد أن العامل $\left(\frac{2.303 RT}{F} \right)$ يكون مقداراً ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة

المطلوبة للتفاعل وفيه R تأخذ بالجلول . F الفاراداي يساوي 96500 كول .

$$\frac{2.303 RT}{F} = \left(2.303 \times \frac{8.315}{96500} \right) T = 1.9841 \times 10^{-4} T$$

ولحساب هذا المقدار في درجات الحرارة المختلفة يوضح بجدول (٤) قيم

$\frac{2.303 RT}{F}$ في درجات الحرارة المختلفة .

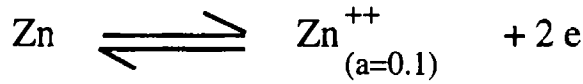
جدول (٤)

t ° C	(2.303 RT) / F
0	0.054195
10	0.056180
15	0.057172
20	0.058164
25	0.059156
30	0.060148

لحساب جهد القطب بواسطة معادلة نرنست يجب أن نعرف قيمة E° لجهد القطب القياسي وكذلك قيمة نشاط المواد الناتجة والداخلية في التفاعل الكهروكيميائي المثلة للقطب .

مثال :

احسب جهد قطب الزنك $Zn / Zn^{++}_{(a=0.1)}$ طبقاً للمعادلة التالية :



حيث إن $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{G}}$ تساوى :

$$E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}_{(a=0.1)}} = +0.7618$$

الحل

عند تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد قطب الزنك نجد أن :

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Zn}}}$$

وبالنسبة لهذا التفاعل نجد أن $n = 2$, $a_{\text{Zn}^{++}} = 0.1$ حيث إن العامل $\frac{2.303 RT}{F}$

يساوى 0.05916 . ويلاحظ أن نشاط الفلزات دائماً يساوى الوحدة ، أى أن

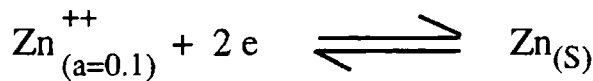
$a_{\text{Zn}} = 1$. وعند وضع هذه القيم فى المعادلة السابقة نستمد قيمة جهد الزنك .

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = 0.7618 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.1$$

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = 0.7914 \text{ Volt.}$$

وعند عكس هذا التفاعل نجد أن قطب الزنك يصبح قطباً موجباً أى يحدث

عند اختزال ويمثل التفاعل بالمعادلة التالية :



∴ جهد قطب الزنك للاختزال يساوى :

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} - \frac{0.05916}{2} - \log_{10} \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}}$$

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = -0.7618 - \frac{0.05916}{2} - \log_{10} \frac{1}{0.1}$$

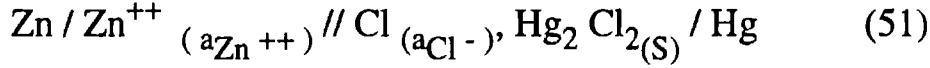
$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = -0.7618 - 0.0296$$

$$= -0.7914 \text{ Volt .}$$

ونستنتج مما سبق أن جهد قطب الزنك في حالة الاختزال يحتوى على نفس القيمة ولكن بإشارة عكسية .

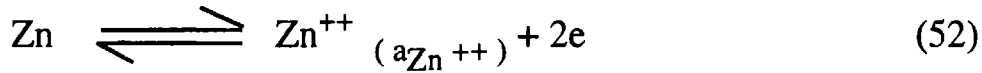
تطبيق معادلة نرنست لحساب القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية :

نفرض أن خلية جلفانية ممثلة بالمعادلة الآتية :



وتتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل ، حيث إن قطب الزنك هو القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة وقطب الكالوميل هو القطب الموجب ويحدث عنده اختزال .

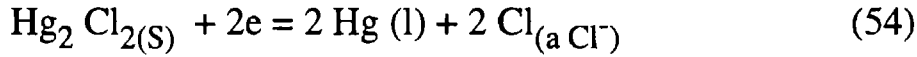
تفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :



وجهد قطب الزنك يمثل بالمعادلة :

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} \quad (53)$$

وكذلك تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :

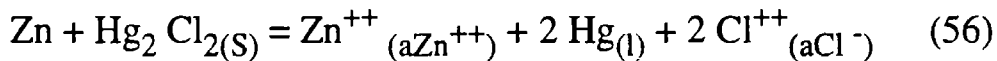


وجهد قطب الكالوميل يمثل بالمعادلة :

$$E_{\text{Cal}} = E^\circ_{\text{Cal}} - \frac{RT}{2F} \ln 2 \text{Cl}^- \quad (55)$$

وعند جمع المعادلتين (52) ، (54) تعطى التفاعل الكلى للخلية الممثل

بالمعادلة :



وبالمثل عند جمع المعادلتين (53) ، (55) ينتج القوة الدافعة الكهربائية

للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Zn}} + E_{\text{C}}$$

$$E_{\text{Cell}} = (E^{\circ}_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}}) + (E^{\circ}_{\text{Cal}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^{-}}^2)$$

$$= (E^{\circ}_{\text{Zn}} + E^{\circ}_{\text{Cal}}) - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{++}} a_{\text{Cl}^{-}}^2) \quad (57)$$

وحيث إن E°_{Cell} القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية عبارة عن المجموع الجبرى للجهود القياسية لقطب الزنك وقطب الكالوميل .

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Zn}} + E^{\circ}_{\text{Cal}} \quad (58)$$

وعند وضع معادلة (58) فى معادلة (57) ينتج معادلة القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{Cal}} = E^{\circ}_{\text{Cal}} - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}}^2) \quad (59)$$

وعند معرفة E°_{Cell} عند درجة حرارة معينة ونشاط أيونات الزنك والكلوريد يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية طبقاً للمعادلة (59) . وإذا كان الجهد القياسى لقطب الزنك فى تفاعلات الأكسدة السابقة عند درجة ٢٥ م يساوى $E^{\circ}_{\text{Cell}} = + 0.2680 \text{ Volt}$. وبالتالي نجد أن الجهد القياسى للخلية يساوى المجموع الجبرى لجهود القطبين .

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = 0.7618 + 0.2680$$

$$= 1.0298 \text{ Volts}$$

ومن معرفة قيمة E°_{Cell} ونشاط أيونات الزنك الذى يساوى ($a_{\text{Zn}^{++}} = 0.1$) والكلوريد الذى يساوى $a_{\text{Cl}^{-}} = 0.2$ يمكن حساب القوة الدافعة للخلية طبقاً لمعادلة (59) .

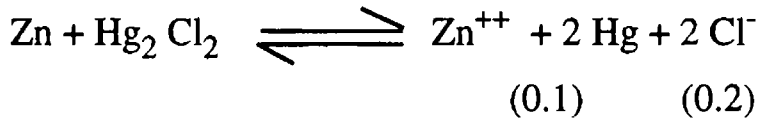
$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}}^2$$

$$= 1.0298 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} (0.1) (0.2)^2$$

$$= 1.0298 + = 1.1005 \text{ Volts.}$$

ويمكن الوصول إلى نفس النتيجة بجمع المعادلتين (52) ، (54) .

لإيجاد التفاعل الكلى للخلية :



وبتطبيق معادلة نرنست على تلك المعادلة ينتج :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} \ln \frac{0.05916}{8} \log x 0.1) x (0.2)_2$$

وهي نفس النتيجة السابقة التي حصلنا عليها بتطبيق معادلة نرنست على كل قطب على حدة ثم جمعهما لإيجاد الجهد الفعلى للخلية .

جهود الأقطاب القياسية وثوابت الاتزان :

إن جهود الأقطاب القياسية والقوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية تستخدم في الحصول على ثوابت الاتزان . ومما سبق نجد أن ΔG° لأى تفاعل كهروكيميائى يعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Delta G^{\circ} = - nE^{\circ} F \quad (43)$$

وكذلك ΔG° مرتبطة مع ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائى طبقاً للمعادلة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_a \quad (60)$$

ومن المعادلتين السابقتين (43) ، (60) ينتج أن :

$$\begin{aligned} - nE^{\circ} F &= - RT \ln K_a \\ \therefore E^{\circ} &= \frac{RT}{2F} \ln K_a \end{aligned}$$

من معادلة (61) يستنتج الآتى :

(أ) يمكن حساب ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائى عند معرفة قيمة E° للخلية .

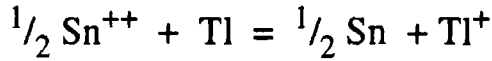
(ب) يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية عند معرفة ثابت الاتزان .

مثال (١) :

عند اختزال أيونات القصدير Sn^{2+} بواسطة الثاليوم Tl نجد أن E° للخلية تساوى $E^\circ_{\text{Cell}} = + 0.196 \text{ Volt}$ عند درجة ٢٥ م . احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل ؟

الحل

التفاعل العام للخلية :



عند تطبيق معادلة (١) نجد أن :

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_a$$

$$0.196 = \frac{0.05916}{1} \log_{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{0.196}{0.05916}$$

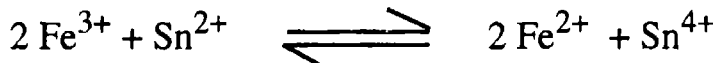
$$K_a = 2 \times 10^3$$

ولكن K_a لهذا التفاعل تساوى :

$$K_a = \frac{a_{\text{Tl}^+}}{a_{\frac{1}{2} \text{Sn}^{++}}}$$

مثال (٢) :

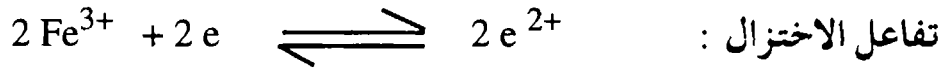
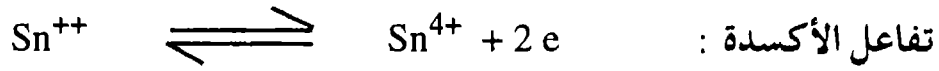
احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :



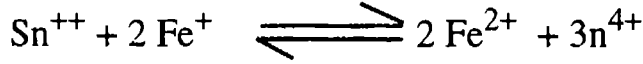
حيث إن E° لتفاعل الأكسدة تساوى $E^\circ_{\text{Sn}^{++} / \text{Sn}^{4+}} = - 0.15 \text{ Volt}$ عند

درجة ٢٥ م وكذلك E° لتفاعل الاختزال تساوى $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0.701 \text{ Volt}$ عند نفس الدرجة .

الحل



التفاعل العام للخلية يساوى مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :



. القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية يساوى مجموع جهود الأكسدة

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} \quad \text{والاختزال :}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.771 - 0.13 = +0.617$$

ونجد أن n فى التفاعل تساوى n = 2

عند تطبيق المعادلة (61) ينتج أن :

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.05916}{2} \log^{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{2 \times E^\circ_{\text{Cell}}}{0.05916} = \frac{2 \times 0.617}{0.05916} = 20.86$$

$$K_a = 70.2 \times 10^{20}$$

ولحساب ثابت الاتزان للتفاعلات الكهروكيميائية فى الخلايا الجلفانية

يجب اتباع الخطوات الآتية :

١ - يقسم التفاعل الذى يحدث فى الخلية إلى تفاعلين . تفاعل الأكسدة

وتفاعل الاختزال بشرط أن يكون عدد الإلكترونات التى تخرج من

الأكسدة مساوياً لعدد الإلكترونات التى تنفصل فى تفاعل الاختزال .

٢ - التفاعل العام للخلية يساوى المجموع الجبرى لتفاعل الأكسدة والاختزال .

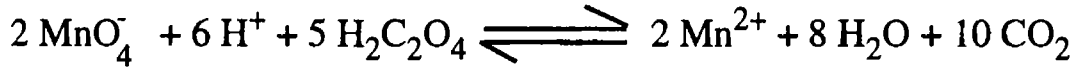
٣ - الجهد القياسى للخلية يساوى المجموع الجبرى لجهود الأقطاب القياسية

المكونة لها .

٤ - تطبيق المعادلة (61) لحساب ثابت الاتزان .

مثال (٣) :

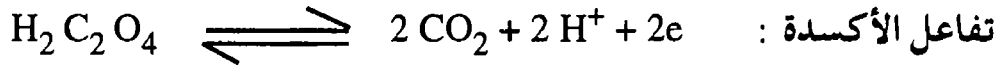
احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :



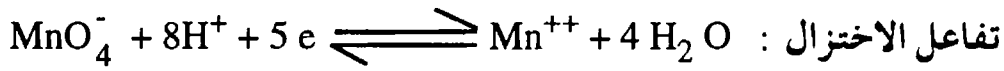
حيث إن E° للأكسدة تساوى $E^\circ = 0.49 \text{ Volt}$ وكذلك E° للاختزال

تساوى $E^\circ = 1.51$ عند درجة ٢٥ م .

الحل :

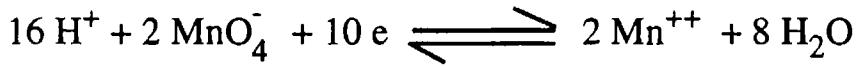
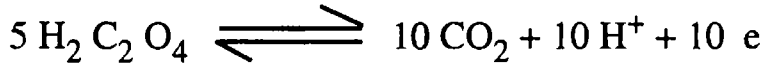


$$E^\circ_{25} = 0.49 \text{ Volt}$$

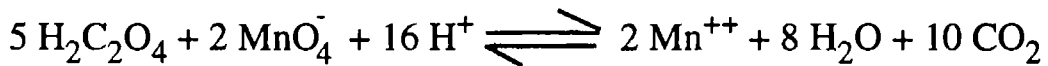


$$E^\circ_{25} = 1.51 \text{ Volt}$$

وحيث إن الإلكترونات غير متساوية فى معادلات الأكسدة والاختزال إذا لابد أن نضرب معادلة الأكسدة فى 5 ومعادلة الاختزال فى اثنين لكى يكون عدد الإلكترونات الخارج والداخل فى التفاعلات الكهروكيميائية واحداً .



وبجمع المعادلتين السابقتين ينتج التفاعل العام للخلية :



والجهد القياسى فى الخلية عبارة عن مجموع الجهود القياسية للأكسدة والاختزال

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Oxid}} + E^\circ_{\text{Red}}$$

$$= 0.49 + 1.51 = 2 \text{ Volt}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad \text{وعدد الإلكترونات } n \text{ يساوى اثنين :}$$

$$\log_{10} K_a = \frac{2 \times 10}{0.05916} 338 \quad \text{وكذلك :}$$

أنواع الأقطاب

إن التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث داخل الخلايا الجلفانية تحتوى على أنواع مختلفة من الأقطاب . ويتوقف نوع الأقطاب المستخدمة لتكوين خلية ما على الغرض المستعمل من أجله تلك الخلية . وعلى وجه العموم فإن الأقطاب المستعملة فى الخلايا المختلفة تنقسم إلى سبعة أنواع :

١ - الأقطاب المعدنية المغموسة فى محلول من أيوناتها .

٢ - الأقطاب المملغمة .

٣ - الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .

٤ - الأقطاب الغازية .

٥ - الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أملاحها الشحيحة الذوبان .

٦ - الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أكاسيدها الشحيحة الذوبان .

٧ - أقطاب الأكسدة والاختزال .

وفيما يلى سوف نستعرض كل نوع على حدة :

١ - الأقطاب المعدنية المغموسة فى محلول من أيوناتها

إن أقطاب هذا النوع تحتوى على الفلزات التى تكون فى حالة اتزان مع محاليل من أيوناتها . ومن أمثلة هذا النوع أقطاب : الزنك ، الكادميوم ، النحاس التى تكون فى حالة اتزان مع أيوناتها .

التفاعل العام لأقطاب هذا النوع يمثل بالمعادلة الآتية :



وجهد هذه الأقطاب يعطى بالصورة العامة (حسب معادلة نرنست) .

$$E_M = E^\circ_M - \frac{RT}{nF} \ln a_M^{+n}$$

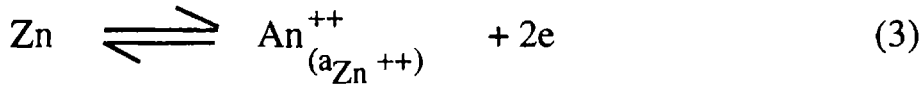
(حيث إن : ($a_M = 1$))

وكل قطب من هذه الأقطاب يكون في حالة اتزان مع أيونات وجهه كل قطب يتوقف على نشاط أيونات الموجودة معه في المحلول .

مثال (١) :

قطب الزنك : $Zn / Zn^{++}_{(a_{Zn^{++}})}$

التفاعل الذى يحدث عند غمس قطب الزنك في محلول من أيونات عند درجة ٢٥ م يمثل بالآتى :



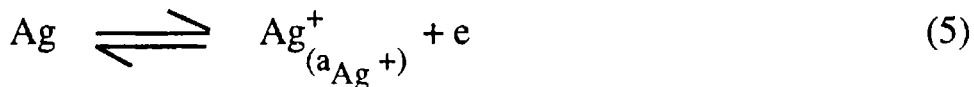
وجهه القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{Zn / Zn^{++}} = E^{\circ}_{Zn / Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{++}} \quad (4)$$

مثال (٢) :

قطب الفضة : Ag / Ag

التفاعل الذى يحدث عند غمس قطب الفضة في محلول من أيونات الفضة يعطى بالمعادلة الآتية :



. . . جهد قطب الفضة يمثل بالمعادلة الآتية :

$$E_{Ag / Ag^{+}} = E^{\circ}_{Ag / Ag^{+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Ag^{+}} \quad (6)$$

٢ - الأقطاب المملغمة

القطب المملغم عبارة عن محلول من المعدن النقي في الزئبق . ومن مميزات هذا القطب :

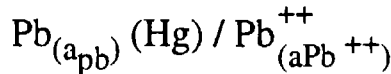
١ - إنه أنشط من القطب الفلزي النقي ويحدث الاتزان مع أيوناته ويعتبر هذا القطب عكسياً بالنسبة لأيوناته الموجودة معه في المحلول .

٢ - نجد أن بعض الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم يكون نشاطها في المحاليل المائية كبيراً جداً ولذلك من الصعب عمل قياسات عليها وهي في حالتها النقية ولكن عند مملغمتها نجد أن نشاطها يصبح متوسطاً وبالتالي يمكن استخدامها في المحاليل المائية .

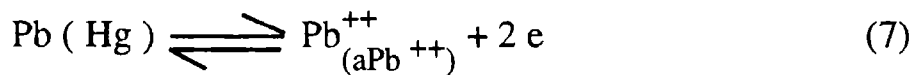
٣ - إن الأقطاب المعدنية تعطي نتائج شاذة عندما تحتوى على نسبة قليلة من الشوائب ولكن عند مملغمتها تعطي نتائج أفضل .

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب المملغمة قطب الرصاص المملغم .

ويتكون القطب من مملغم الرصاص (Pb (Hg) المغموس في محلول من أيونات الرصاص ويعبر عن القطب بالرمز :



والتفاعل الذى يحدث عند هذا القطب يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب المملغم E_a يعطى :

$$E_a = E^\circ_{\text{Pb}} - \frac{RT}{2P} \ln \frac{a_{\text{Pb}}^{++}}{a_{\text{Pb}}} \quad (8)$$

حيث إن :

E_a = جهد القطب المملغم

E°_{Pb} = جهد قطب الرصاص القياسى

$a_{Pb^{++}}$ = نشاط أيونات الرصاص
 a_{Pb} = نشاط معدن الرصاص
الموجود في الملمغم
ولا يساوى الوحدة .

ملحوظة : نشاط الفلزات النقية يساوى الوحدة ما عدا نشاط المعادن الملمغمة ويمكن كتابة معادلة (6) على النحو التالى :

$$\begin{aligned} E_a &= E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Pb^{++}} + \ln \frac{1}{a_{Pb}} \right) \\ E_a &= E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Pb}} \\ &= \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right) - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \\ &= E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \end{aligned} \quad (9)$$

والقيمة E°_a جهد القطب القياسى الملمغم الرصاص وتساوى :

$$E^\circ_a = \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right)$$

ولتقدير $E^\circ_{Pb/Pb^{++}}$ قيمة (الجهد القياسى لقطب الرصاص) تتبع الطريقة الآتية :

تقاس بالقوة الدافعة الكهربائية لخلية مكونة من قطبين أحدهما من الرصاص والآخر قطب الرصاص الملمغم ويغمس القطبان فى محلول من أيونات الرصاص الذى يحتوى على نفس الترتيب :

(i) جهد قطب الرصاص النقى :

$$E_{Pb/Pb^{++}} = E^\circ_{Pb/Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \quad (10)$$

(ii) جهد قطب الرصاص الملمغم :

$$E_a = E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \quad (11)$$

(iii) القوة الدافعة الكهربائية للخلية الفرق بين الجهدين وتعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Pb} - E_a \quad (12)$$

بالتعويض عن قيم E_a , E_{Pb} بالمعادلتين 10, 11 ينتج أن :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Pb / Pb^{++}} = \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} - E^\circ_a + \frac{RT}{2F} \ln a \quad (13)$$

$$E_{Cell} = E^\circ_{Pb / Pb^{++}} - E^\circ_a \quad (14)$$

$$E^\circ_{Pb / Pb^{++}} = E_{Cell} + E^\circ_a \quad (15)$$

لقد وجه العالم جارمودى عند استخدام الطريقة السابقة أن جهد القطب القياسى المملغم بالرصاص $Pb(Hg) / Pb^{++}$ يساوى 0.1207 Volt عند درجة ٢٥ م وكذلك القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى 0.0058 Volt . ثم استنتج قيمة جهد الرصاص القياسى طبقاً لمعادلة (15) عند درجة ٢٥ م .

$$\begin{aligned} E^\circ_{Pb / Pb^{++}} &= E_{Cell} + E^\circ_a \\ &= 0.0058 + 0.1207 \\ &= 0.1265 \text{ Volt} \end{aligned}$$

٣ - الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب قطب اليود الصلب المغموس فى محلول من أيونات اليود الموجودة فى حالة الإنزان وكذلك قطب البروم السائل المغموس فى أيونات البروميد . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتهما . وتتكون هذه الأقطاب من وعاء زجاجى فى أسفله طبقة مكثفة من المادة غير المعدنية وغير الغازية ويوضع الوعاء فى محلول من أيونات هذه الأقطاب ويتصل بأسفل الوعاء الزجاجى سلك من البلاتين الذى يمتد حتى القمة لكى يتصل بالدائرة الخارجية .

قطب اليود :

يغمس اليود في محلول من أيوناته ونجد هذا القطب عكسي بالنسبة لأيوناته والتفاعل الذى يحدث عند هذا القطب يعبر عنه :



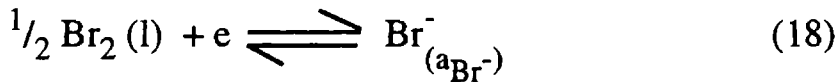
جهد قطب اليود يعطى بالمعادلة :

$$E_{I_2 / I^-} = E^\circ_{I_2} - \frac{RT}{F} \ln (a_{I^-}) \quad (17)$$

حيث إن $a_{I_2}^{1/2}$ تساوى الوحدة .

قطب البروم :

يغمس البروم السائل في محلول من أيوناته حيث إن هذا القطب عكسي لأيونات البروميد ويمثل تفاعل هذا القطب :



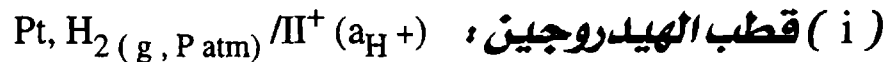
جهد قطب البروم يعطى بالمعادلة :

$$E_{Br_2 / Br^-} = E^\circ_{Br_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} \quad (19)$$

حيث $a_{Br_2}^{1/2}$ تساوى الوحدة ونجد أن E° لهذه الأقطاب .

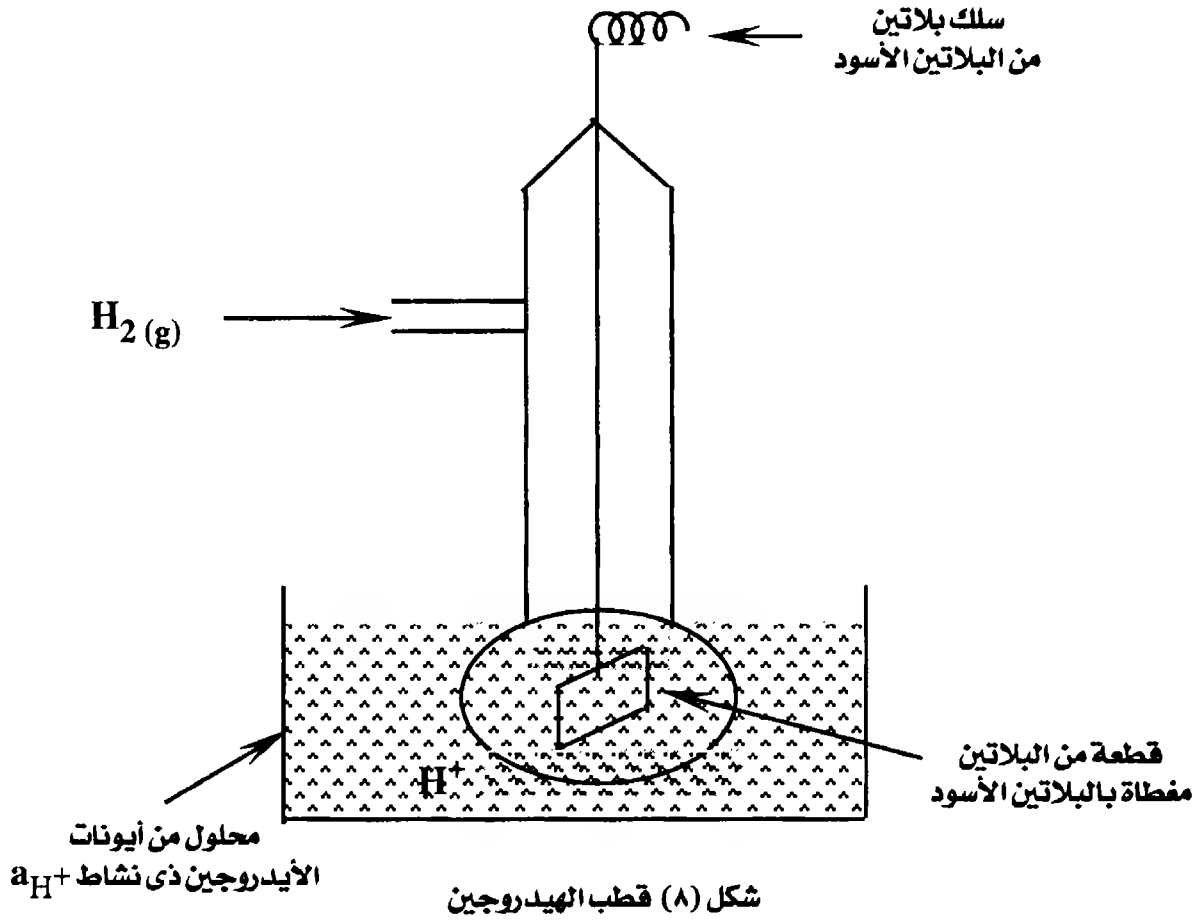
٤ - الأقطاب الغازية

الأقطاب الغازية تتكون من فقايع الغاز حول سلك أو طبقة رقيقة من البلاتين المغطى بطبقة البلاتين الأسود المغموس في محلول من أيونات الغاز . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها الموجودة في المحلول ما عدا قطب الأكسجين الذى يكون عكسياً بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل .

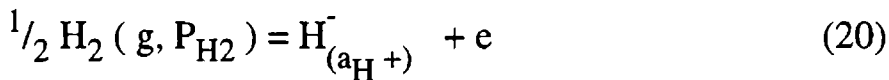


يعتبر قطب الهيدروجين من أفضل الأمثلة للأقطاب الغازية وهو قطب عكسي لأيونات الهيدروجين - ويتكون من صفيحة رقيقة من معدن البلاتين المغطاة بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود ويلامسها غاز الهيدروجين ثم يغمس في

محلول من أيونات الهيدروجين . ويوجد أشكال كثيرة لقطب الهيدروجين ولكن أكثرها شيوعاً الموجود في الشكل (٨) .



تفاعل قطب الهيدروجين :



وجهد قطب الهيدروجين يقدر بالجهد القياسي لقطب الهيدروجين ونشاط أيونات الهيدروجين ويعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (21)$$

وحيث إن $E^\circ_{\text{H}_2}$ الجهد القياسي لقطب الأيدروجين عندما يكون ضغط الغاز (جوى ونشاط أيونات الهيدروجين تساوى الوحدة) يساوى الصفر . فإن المعادلة (21) تؤول إلى :

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (22)$$

$$= \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{H_2}^{1/2} \quad (23)$$

وعندما يكون ضغط غاز الأكسجين يساوى ١ جوى $P_{H_2}^{1/2} = 1$ وبالتالى $\ln P_{H_2}^{1/2} = \text{Zero}$

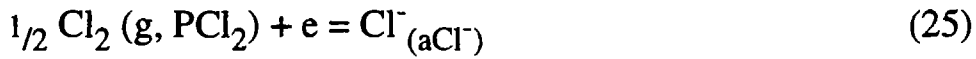
. . معادلة (23) تؤول إلى :

$$E_{H_2} / H^+ = - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \left(\frac{RT}{F} \times 2.303 \right) P_{H^+} \quad (24)$$

ونجد أن جهد قطب الأيدروجين فى معادلة (24) يعتمد فقط على نشاط أيونات الهيدروجين الموجودة فى المحلول أى الرقم الهيدروجينى (PH) .

(ii) **قطب الكلور**؛ Pt, Cl₂ (g, PCl₂ in atm) / Cl⁻_(aCl⁻)

قطب الكلور مثل قطب الهيدروجين فى سلوكه فهو قطب عكسى بالنسبة لأيوناته ويعبر عن تفاعل الاختزال بالنسبة لقطب الكلور الممثل بالآتى :



جهد قطب الكلور يعطى بالمعادلة :

$$E_{Cl_2} = E^\circ_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{1/2}} \quad (26)$$

ونجد أن E_{Cl_2} / Cl لا تساوى الصفر بل تساوى 1.2595 عند درجة ٢٥ م .

(iii) **قطب الأكسجين**؛ Pt , O₂ (g , P_{O₂}) / OH⁻_(aOH⁻)

تفاعل قطب الأكسجين هو تفاعل اختزال وهو قطب عكسى بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل ويمثل بالتفاعل الآتى :



وجهد قطب الأكسجين يعطى بالمعادلة :

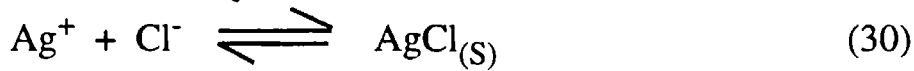
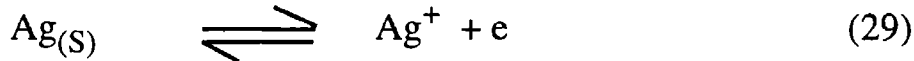
$$E_{O_2} = E^\circ_{O_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (28)$$

٥ - أقطاب الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان

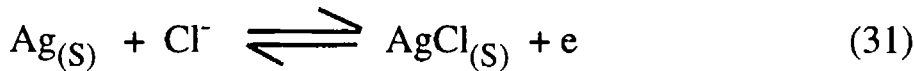
تضمن أقطاب بعض الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان ويغمس في محلول من أحد الأملاح المشترك مع الملح الشحيح الذوبان في شقه الحامضي من أقطاب الكالوميل (الكالوميل هو الاسم التجاري الذي يطلق على ملح كلوريد الزئبقوز KCl , $Hg / Hg_2 Cl_{2(S)}$ ، وقطب الفضة المغطى بطبقة من كلوريد الفضة المغموس في كلوريد البوتاسيوم KCl , $Ag / Ag Cl_{(S)}$) وقطب الرصاص المغطى بطبقة من كبريتات الرصاص المغموس في محلول من كبريتات البوتاسيوم $K_2 SO_4$, $Pb / Pb SO_{4(S)}$ وغيرها من الأقطاب الأخرى . ويسلك هذا النوع من الأقطاب مسلكاً عكسياً بالنسبة للأيونات السالبة وهي بذلك تعتبر أكثر فاعلية ودقة من أقطاب اللافلزات .

مثال (١) :

قطب $Ag / AgCl_{(S)}$, Cl^- كمثال لقطب عكسي لأيونات الكلوريد ، ويتم التفاعل على خطوتين :



. . . التفاعل العام للقطب يعبر عن مجموع المعادلتين السابقتين :



وجهد هذا القطب يعبر عنه بالمعادلة الآتية :

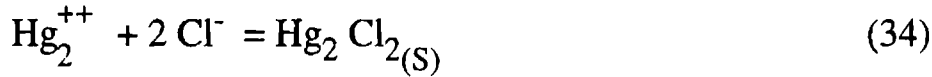
$$E_{Ag / AgCl / Cl^-} = E^\circ_{Ag / AgCl / Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \quad (32)$$

مثال (٢) :

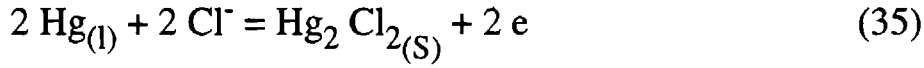
قطب الكالوميل : $Hg / Hg Cl_{Hg}$, Cl^- وهو قطب عكسي لأيونات الكلوريد حيث التفاعل هو :



ثم يتبع ذلك التفاعل التالي :



والشغل العام للقطب عبارة عن مجموع هاتين المعادلتين السابقتين :

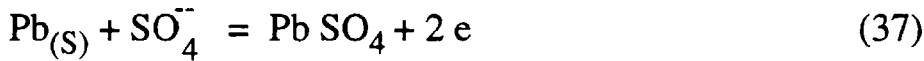


ويكون جهد هذا القطب معبراً عنه بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_{2(\text{S})}} = E^\circ_{\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}}} \quad (36)$$

مثال (٣) :

قطب $\text{Pb} / \text{Pb SO}_{4(\text{S})} \text{SO}_4$ وهذا القطب عكسي بالنسبة لأيونات وتفاعل هذا القطب يمثل بالآتي :

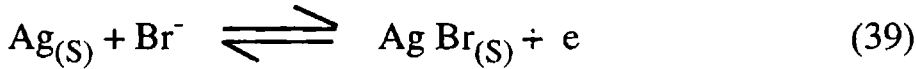


وجهد القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Pb} / \text{Pb SO}_4} - E^\circ_{\text{Pb} / \text{Pb SO}_4} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{SO}_4^{--}}} \quad (38)$$

مثال (٤) :

قطب $\text{Ag} / \text{AgBr}_{(\text{S})} \text{Br}^-$ وهذا القطب عكسي بالنسبة لأيونات البروميد وتفاعل القطب يمثل بالآتي :



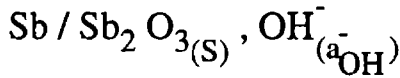
وجهد القطب يعطى بالآتي :

$$E_{\text{Ag} / \text{AgBr}} = E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgBr}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Br}^-}} \quad (40)$$

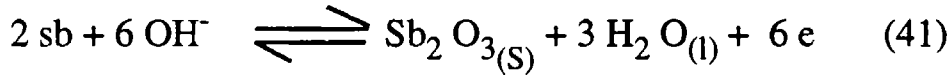
وجميع هـ الأقطاب يعبر عنها بتفاعلات الأكسدة .

٦ - الأقطاب المعدنية التي تحتوى على أكاسيدها شحيحة الذوبان

هذا النوع من الأقطاب يشبه الأقطاب المعدنية التي تحتوى على أملاحها شحيحة الذوبان ولكن فى هذه الحالة نجد أن الفلز يغطى بطبقة من أكسيده والذى يسلك مسلكاً عكسياً بالنسبة لأيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدروكسيل OH^- ومن أهم هذه الأقطاب قطب الأنثيمون وهو يتكون من فلز الأنثيمون المغطاة بطبقة من ثالث أكسيد الأنثيمون وهى ناتجة من أكسدة الأنثيمون بواسطة الأكسجين ويرمز لقطب الأنثيمون بالرمز :



١ - تفاعل قطب الأنثيمون $Sb / Sb_2 O_3 , OH^-_{(a_{OH^-})}$ العكسى بالنسبة لأيونات الهيدروكسيد OH^-

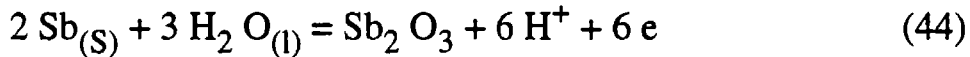


وجهد هذا القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{Sb / Sb_2 O_3} = E^\circ_{Sb / Sb_2 O_3} - \frac{RT}{6 F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \quad (42)$$

$$= E^\circ_{Sb / Sb_2 O_3} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \quad (43)$$

٢ - تفاعل قطب الأنثيمون $Sb / Sb_2 O_3 , H^+_{(a_{H^+})}$ العكسى بالنسبة لأيونات H^+ يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب العكسى بالنسبة لأيونات H^+ يعطى بالمعادلة :

$$E_{Sb} = E^\circ_{Sb} - \frac{RT}{6 F} \ln a_{H^+}^6 \quad (45)$$

$$E_{Sb} = E^\circ_{Sb} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^6$$

ويوجد علاقة بين E°_{Sb} , E°_{Sb} يعطى بالمعادلة التالية :

$$E^{\circ}_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{F} \ln K_w \quad (46)$$

ونجد أن K_w عبارة عن الحاصل الأيوني علمًا بأن E°_{Sb} عند درجة ٢٥ م تساوى 0.1445 Volt .

$$E^{\circ}_{Sb} = - 0.1445 - 0.05916 \log_{10} (1.008 \times 10^{-14}) \\ = + 0.6835 \text{ Volt}$$

ويعبر عن هذا النوع من الأقطاب بتفاعلات الأكسدة .

٧ - أقطاب الأكسدة والاختزال

وتتكون هذه الأقطاب من طبقة رقيقة من البلاتين التى لا تتفاعل مع المحاليل المغمورة بينما تحتوى هذه المحاليل على مخلوط من أيونات ذات رقم أكسدة مختلف ومن نفس النوع . مثل وضع البلاتين فى محلول يحتوى على أيونات الحديدوز والحديديك : Fe^{+++} , Pt / Fe^{++} أو محلول يحتوى على أيونات القصديروز والقصديريك Sn^{++++} , Pt / Sn^{++} .

ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الأقطاب ناتجة من قابلية انتقال الأيونات من تكافؤ إلى تكافؤ آخر أكثر ثباتاً .

التفاعل العام لأقطاب الأكسدة والاختزال يمثل بالآتى :

$$A_{a_1}^{n_1} + nc = A_{a_2}^{n_2} \quad (47)$$

حيث إن n_1 رقم التأكسد للأيون المؤكسد ، n_2 تمثل رقم الأكسدة للأيون المختزل بينما n هى عبارة عن التغير فى التكافؤ الذى يحدث نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال أى أن عدد الإلكترونات التى تدخل أو تنتقل من التفاعل . والقوة الدافعة لهذه الأقطاب تعطى بالمعادلة الآتية :

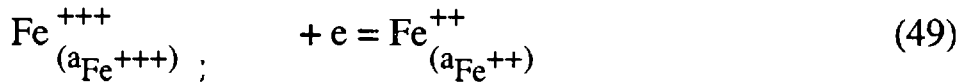
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (48)$$

أى أن القوة الدافعة الكهربائية لأقطاب الأكسدة والاختزال تعتمد على النسبة بين النشاط للأيونات المختلفة التكافؤ .

مثال (١) :

قطب التأكسد والاختزال لنظام الحديد والأكسدة والاختزال $Pt / Fe^{+++}, Fe^{++}$

(i) تفاعل القطب :



(ii) جهد القطب :

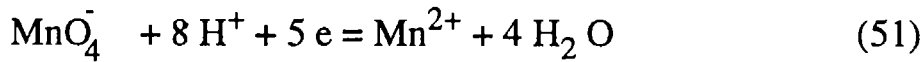
$$E_{Fe^{+++}, Fe^{++}} = E^{\circ}_{Fe^{+++}, Fe^{++}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{++}}}{a_{Fe^{+++}}} \quad (50)$$

مثال (٢) :

قطب التأكسد والاختزال لبرمنجنات البوتاسيوم الموجودة في وسط

حامضي : $Pt / MnO_4^-, Mn^{2+}$

تفاعل القطب :



والجهد القياسي لهذا القطب مقاس عند $PH = Zero$

∴ جهد قطب التأكسد والاختزال للبرمنجنات يعطى بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8} \quad (52)$$

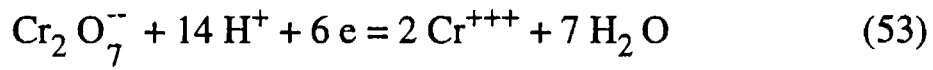
مثال (٣) :

قطب التأكسد والاختزال لبيكرومات البوتاسيوم في الوسط الحامضي :

$Pt / Cr_2 O_7^{--}, Cr^{3+}$

وكذلك الجهد القياسي لهذا القطب مقاس عند $PH = Zero$

تفاعل القطب :



. . جهد القطب يعطى بالمعادلة :

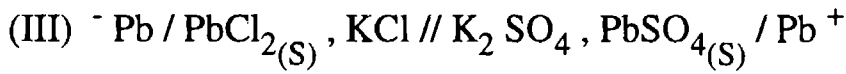
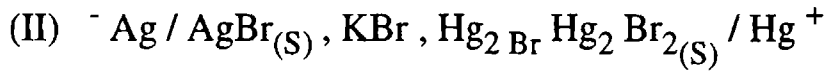
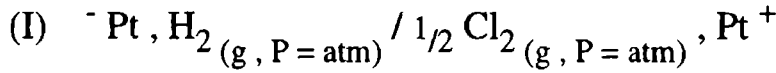
$$E = E^\circ - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Cr}^{+3}}^2}{a_{\text{Cr}_2 \text{O}_7^{--}}, a_{\text{H}^+}^{14}} \quad (52)$$

* * *

أمثلة محلولة

مثال (١) :

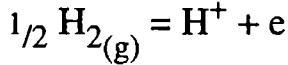
استنتج التفاعل الذى يحدث عند كل قطب من الأقطاب المختلفة والتفاعل العام للخلايا الآتية :



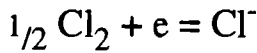
ثم استنتج القوة الدافعة الكهربائية لكل خلية من الخلايا السابقة .

الحل :

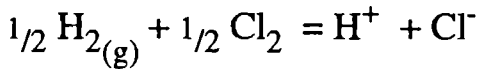
١- التفاعل الذى يحدث عند القطب السالب (أكسدة)



التفاعل الذى يحدث عند القطب الموجب (اختزال)



∴ التفاعل العام للخلية :

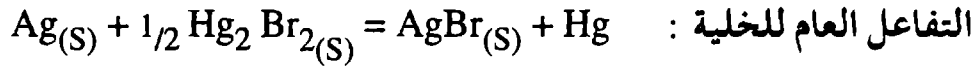


∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Cell} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2} a_{Cl_2}^{1/2}}$$

ولكن $E^\circ_{H_2}$ تساوى صفراً .

$$E_{Cell} = E^\circ_{Cl_2(g) / Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{a_{H_2}^{1/2} a_{Cl_2}^{1/2}}$$

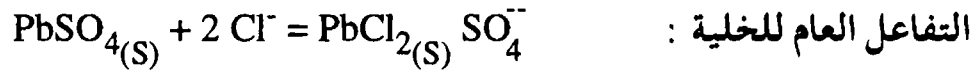
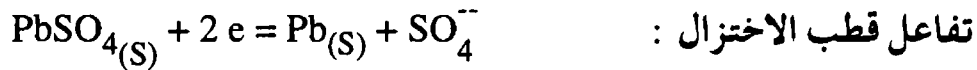


. . القوة الدافعة للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgBr}} a_{\text{Hg}_{(l)}}}{a_{\text{Ag}_{(S)}} \cdot a_{\text{Hg}_2 \text{Br}_{2(S)}}}$$

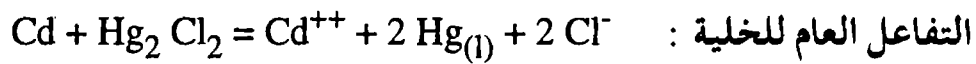
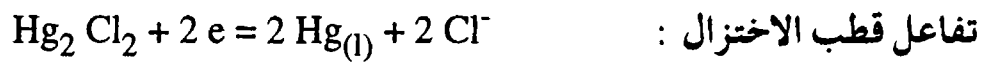
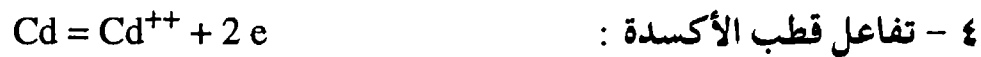
ولكن نشاط الفلزات والسوائل يساوى الوحدة :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}}$$



. . القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

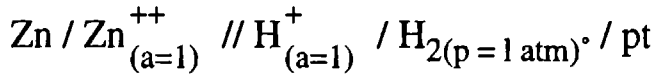


. . القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$$

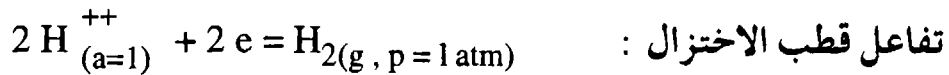
مثال (٢) :

إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

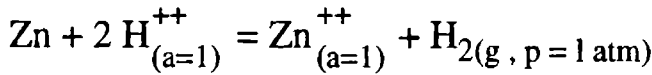


تساوى 0.7611 Volt عند درجة ٢٥ م . احسب الجهد القياسي لقطب الزنك $\text{Zn} / \text{Zn}^{++}$ عند نفس الدرجة ؟

الحل :



التفاعل العام للخلية :



القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{H}^{+}}^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{H}^{+}}^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} 1$$

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \ln$$

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + E^{\circ}_{\text{H}_2 / \text{H}^{+}}$$

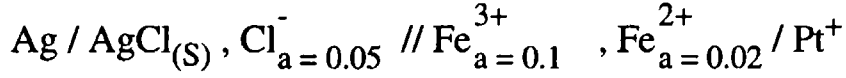
ولكن $E^{\circ}_{\text{H}_2 / \text{H}^{+}}$ تساوى صفراً :

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + 0.7611 \text{ Volt}$$

مثال (٣) :

احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



والتفاعل الذى يحدث عند كل قطب والتفاعل الكلى للخلية مع العلم أن :

$$E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgCl}} =$$

تساوى 0.2225 Volt و $\text{Fe}^{+++} , \text{Fe}^{++}$ تساوى 0.771 - عند درجة ٢٥ م

الحل :



التفاعل العام للخلية :



القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى :

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{++}}}{a_{\text{Fe}^{+++}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} \frac{0.02}{0.1 \times 0.05}$$

$$= E^\circ_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} 4$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - 0.836$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{oxid}} + E^\circ_{\text{red}} \quad \text{ولكن } E^\circ_{\text{Cell}} \text{ تساوى} :$$

$$= -0.2225 + 0.7710$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = a + 0.5485$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.5485 - 0.0356$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.5129 \text{ Volt}$$

الخلايا الكهروكيميائية

عند ربط الأقطاب المختلفة مع بعضها ينتج نوعان من الخلايا الكهروكيميائية وهما الخلايا الكيميائية والخلايا التركيزية . أما الخلايا الكيميائية فإن قوتها الدافعة ناتجة عن التفاعلات الكيميائية التي تحدث داخلياً ولكن الخلايا التركيزية قوتها الدافعة ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرة نتيجة لانتقال المادة من جزء إلى جزء آخر فى الخلية . كل نوع من هذه الأنواع ينقسم داخلياً إلى نوعين : أحدهما خلايا غير انتقالية والنوع الآخر خلايا انتقالية .

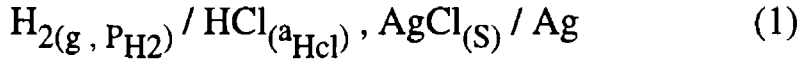
١ - الخلايا الكيميائية

(أ) الخلايا الكيميائية غير الانتقالية:

تتكون خلايا هذا النوع من محلول إلكترولى وقطين مختلفين بشرط أن يكون أحدهما عكسياً للأيونات الموجبة والآخر عكسياً للأيونات السالبة للإلكترولى . ولتوضيح ذلك نفترض خلية كيميائية تتكون من حامض الهيدروكلوريك كمحلول إلكترولى وقطين أحدهما عكسى لأيونات الهيدروجين مثل قطب الهيدروجين والآخر عكسى لأيونات الكلوريد مثل قطب الكلور أو أقطاب الكولوميل . بأنواعه المختلفة . وإذا أخذنا حامض الكبريتيك كمحلول إلكترولى فسوف يكون أحد الأقطاب عكسياً لأيونات الهيدروجين مثل قطب الهيدروجين والآخر عكسياً لأيونات الكبريتات مثل قطب SO_4 , $\text{Pb/PbSO}_4(\text{s})$ أو قطب SO_4 , $\text{Hg/Hg}_2(\text{s})$ وعندما نأخذ بروميد الزنك ZnBr_2 كمحلول إلكترولى فإن قطب الزنك يكون عكسياً لأيونات الزنك والقطب الآخر عكسياً لأيونات البروميد مثل قطب البروم .

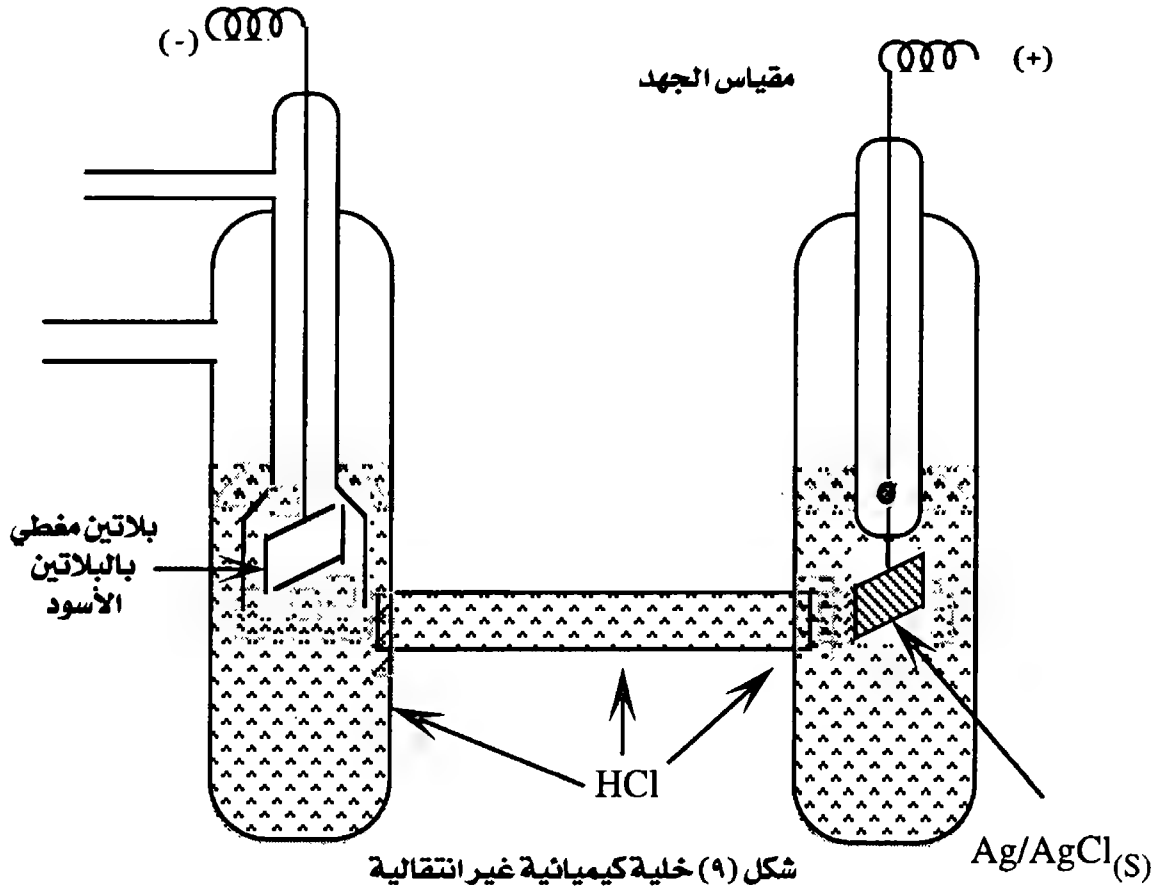
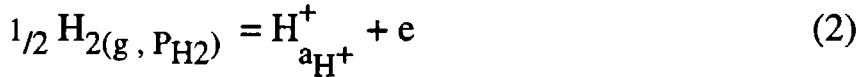
ومما سبق نستنتج أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلايا تعتمد أساساً على نشاط المحلول الإلكتروني المستخدم فيها .

١ - مثال توضيحي للخلايا الكهروكيميائية غير الانتقالية (بدون تماس السائل) :



وهذه الخلية تتكون من قطب الهيدروجين وقطب الفضة - كلوريد الفضة - مغمورة في حامض الهيدروكلوريك الذي يعتبر محلول إلكتروليتي . ونجد أن الأقطاب المستخدمة أقطاب عكسية لأيونات الإلكتروليت المستخدمة في الخلية . وعندما نغمس الأقطاب مباشرة في حامض الهيدروكلوريك ينتج خلية كيميائية غير انتقالية (بدون تماس السائل) وقوتها الدافعة ناتجة من تفاعل الأقطاب مع المحلول الإلكتروليتي مباشرة .

وتحدث الأكسدة عند قطب الهيدروجين حيث إنه القطب السالب للخلية :



وجهد قطب الهيدروجين يمثل بالمعادلة :

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (3)$$

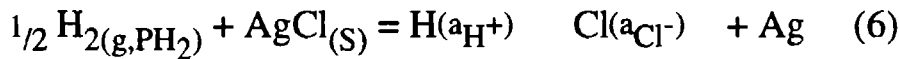
ويحدث الاختزال عند قطب الفضة - كلوريد الفضة حيث إن القطب الموجب للخلية :



وجهد قطب الفضة - كلوريد الفضة يعطى بالمعادلة :

$$E_{Ag - AgCl} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (5)$$

عند جمع المعادلات (2) ، (4) ينتج التفاعل العام للخلية الممثل بالآتي :



والقوة الدافعة الكهربائية للخلية عبارة عن مجمرع المعادلتين (3) ، (5) :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (7)$$

وفي معادلة (7) نجد أن a_{H^+} ، a_{Cl^-} تساوى a_{HCl}

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (8)$$

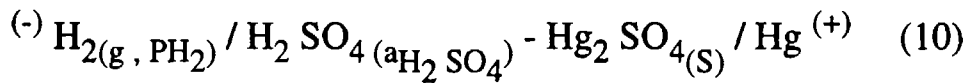
المعادلة (6) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ناتجة من التفاعل الكيميائي الذي يحدث داخل الخلية الممثل باختزال كلوريد الفضة بواسطة غاز الهيدروجين إلى الفضة الصلبة وحامض الهيدروكلوريك ($H^+ + Cl^-$) في المحلول . وهذه الخلية لا تحتوى على تماس السائل وبالتالي تعتبر خلية كيميائية غير انتقالية . أما المعادلة (8) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد على نشاط حامض الهيدروكلوريك في المحلول وكذلك على ضغط غاز

الهيدروجين . وعندما يصبح ضغط غاز الهيدروجين ساوياً / جوى تحت ظروف التجربة نجد أن معادلة (8) تؤول إلى :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} \quad (9)$$

وفى هذه الحالة فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد فقط على نشاط حامض الهيدروكلوريك فى المحلول .

مثال (١) :



تتكون الخلية من قطب الهيدروجين وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز وحامض الكبريتيك الذى يعتبر المحلول الإلكتروليتى للخلية . ونلاحظ أن قطب الهيدروجين عكسى لأيونات الهيدروجين وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز عكسى لأيونات الكبريتات السالبة .

(أ) تفاعل الأكسدة يحدث عند القطب السالب (قطب الهيدروجين) .

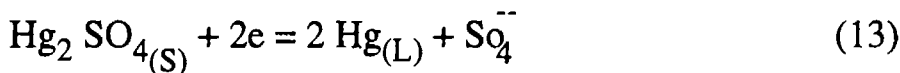


(ب) جهد قطب الأكسدة :

$$E_{\text{H}_2} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (12)$$

(ج) تفاعل الاختزال يحدث عند القطب الموجب (قطب الزئبق -

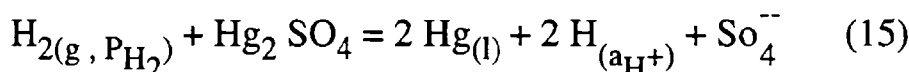
كبريتات الزئبقوز) .



(د) جهد قطب الاختزال :

$$E_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} = E^{\circ}_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{--}} \quad (14)$$

(هـ) التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (11) ، (13) .



(و) القوة الدافعة الكهربائية للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (12) ، (14) .

$$E_{\text{Call}} = E^\circ_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4}^{1/2-}}{P_{\text{H}_2}} \quad (16)$$

وعندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً واحداً جوى تحت ظروف التجربة نجد أن المعادلة (16) تؤول إلى المعادلة الآتية :

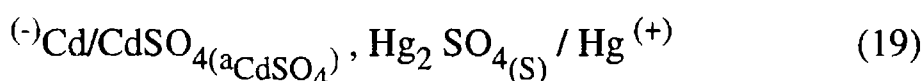
$$E_{\text{Call}} = E^\circ_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4}^{--} \quad (17)$$

ولكن $a_{\text{H}_2 \text{SO}_4}$ تساوى $a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4}^{--}$

$$E_{\text{Call}} = E^\circ_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2 \text{SO}_4} \quad (18)$$

المعادلة (15) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية ناتجة من اختزال كبريتات الزئبق بواسطة غاز الهيدروجين أى الزئبق والكبريتيك ($2 \text{Hg}^+ + \text{SO}_4^{--}$) فى المحلول وأن هذه الخلية لا تحتوى على تماس السائل وبذلك تعتبر خلية كيميائية غير انتقالية . أما معادلة (18) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية الناتجة تعتمد أساساً على نشاط حامض الكبريتيك فى المحلول (أى الإلكتروليت المكون للخلية) .

مثال (٢) :



تتكون الخلية من قطب الكادميوم وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز والمحلول الإلكتروليتى كبريتات الكادميوم . ونلاحظ أن قطب الكادميوم عكسى لأيونات الكادميوم وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز عكسى لأيونات الكبريتات .

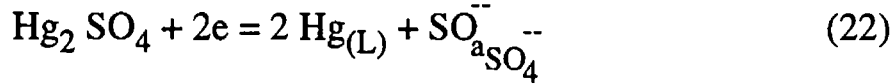
(أ) تفاعل الأكسدة يحدث عند قطب الكادميوم (القطب السالب) .



جهد قطب الأكسدة :

$$E_{Cd} = E^{\circ}_{Cd} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{++}} \quad (21)$$

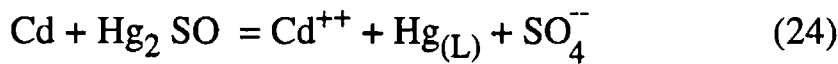
(ب) تفاعل الاختزال يحدث عند قطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز
(القطب الموجب) .



جهد قطب الاختزال :

$$E_{Hg - Hg_2 SO_4} = E^{\circ}_{Hg - Hg_2 SO_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{--}} \quad (23)$$

(ج) التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع تفاعل الأكسدة وتفاعل الاختزال .



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع جهود أقطاب الأكسدة

والاختزال .

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{++}} a_{SO} \quad (25)$$

$$a_{Cd SO_4} = a_{Cd^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}} \quad \text{ولكن :}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd SO_4}$$

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{Cd/Cd^{++}} + E^{\circ}_{Hg/Hg_2 SO_4} \quad \text{حيث إن :}$$

معادلة (24) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة من التفاعل الذى يحدث لاختزال كبريتات الزئبقوز بواسطة الكادميوم إلى زئبق وكبريتات الكادميوم ($Cd^{++} + SO_4^{--}$) فى المحلول . وتعتبر هذه الخلية من الخلايا الكيميائية غير الانتقالية (بدون تماس السائل) .

أما المعادلة (26) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية الناتجة تعتمد على نشاط المحلول الإلكتروليتى الموجود داخل الخلية .

تطبيقات على الخلية الكيميائية غير الانتقالية

فى الخلايا الكيميائية غير الانتقالية يمكن تقدير جهد القطب القياسى وكذلك معامل النشاط المتوسط للمحلول الإلكتروليتى .

لو أخذنا خلية من الخلايا السابقة وبالأخص :

$$P^+, H_{2(g)} / HCl_{(a_{HCl})}, AgCl_{(s)} / Ag$$
$$E = E^{\circ}_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} \quad (1)$$

عند ضغط الهيدروجين يساوى ١ ،

ونجد أن المشكلة فى هذه المعادلة كيفية تفسير $E^{\circ}_{Ag - AgCl}$ وكذلك معامل النشاط المتوسط لتركيزات مختلفة من حمض وتشمل :

$$a_{HCl} = a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \quad \text{أولاً : نجد أن نشاط HCl يساوى}$$

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = a_{\pm} \quad \text{ولكن :}$$

$$m_{\pm} \nu_{\pm} \quad \text{حيث } a_{\pm} \text{ القيمة المتوسطة لنشاط HCl وهى تساوى}$$

$$a_{HCl} = m_{\pm}^2 \nu_{\pm}^2$$

$$m_{\pm} = \text{متوسط معامل النشاط} \times \text{المولارية}$$

ومن هذه المعادلة نجد أن

$$a_{HCl} = m_{\pm}^{\nu_{\pm}} \nu_{\pm}^2 \quad (2)$$

$$m_{\pm} = \text{متوسط المولارية of HCl}$$

معامل النشاط المتوسط ν ، المعامل \pm

وتقع هذه المعادلة بدلاً من a_{HCl} فى المعادلة رقم (1) . نجد أن المعادلة تأخذ

شكلاً جديداً وهو :

$$E = E^{\circ}_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln m_{\pm}^2 v_{\pm}^2 \quad (3)$$

$$E = E^{\circ}_{Ag - AgCl} - \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln v_{\pm}^2 \quad (4)$$

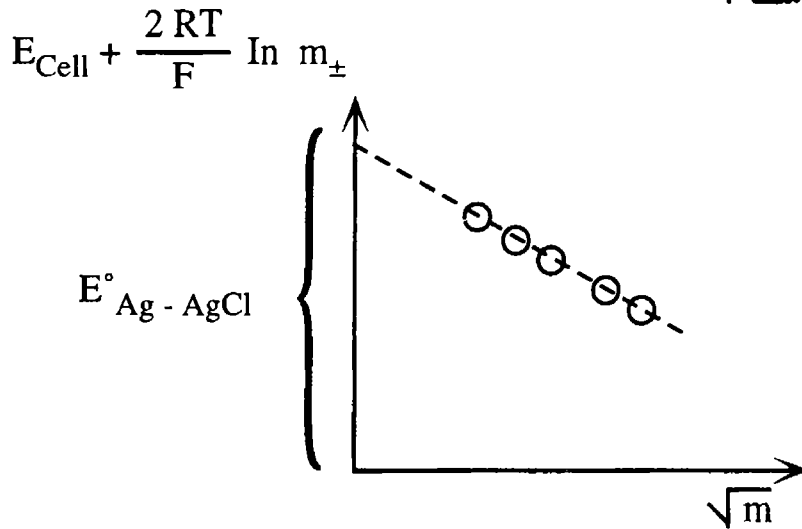
$$(E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm}) = E^{\circ}_{Ag - AgCl} - \frac{2RT}{F} \ln v_{\pm}^2 \quad (5)$$

ومن هذه المعادلة يمكن معرفة قيمة الطرف الأيسر بطرق عملية . أما الطرف الأيمن نجد أنه إذا علمت قيمة $E^{\circ}_{Ag - AgCl}$ يمكن حساب v_{\pm} وهو معامل النشاط المتوسط للإلكتروليت عند أى تركيز للإلكتروليتى HCl .

وبحساب $E^{\circ}_{Ag - AgCl}$ نرسم منحني بين $(E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm})$ كمحور صاى و \sqrt{I} كمحور سيني للمحلول .

حيث I هى القوة الأيونية للوسط وفى حالة HCl يعبر عنها بالمولال m ويمكن تعيين $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ من الجزء المقطوع من محور الصادات حيث عنده $\sqrt{m} \rightarrow 0$ أى يصبح المحلول ذو تخفيف لا نهائى وبذلك تؤول v_{\pm} إلى الوحدة ويصبح $\ln v_{\pm} = 0$. ومن المعادلة (5) نجد أن الطرف الأيمن يؤول فقط $E^{\circ}_{Ag - AgCl(S)}$ إلى وبعد ذلك يسهل تعيين قيمة v_{\pm} لـ HCl عند أى تركيز بعد معرفة $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$.

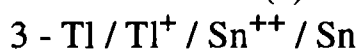
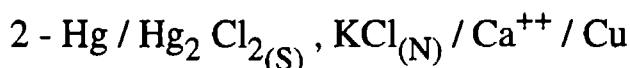
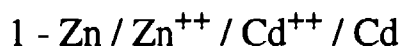
ومن رسم $E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm}$ مع \sqrt{m} يعطى خطأ مستقيماً ، الجزء المقطوع من محور الصادات يساوى $E^{\circ}_{Ag - AgCl}$ ومن معرفة E° يمكن حساب معامل النشاط المتوسط .



الخلية الكيميائية الانتقالية

فى هذه الخلايا الانتقالية نجد أن القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن تفاعل كيميائى داخل الخلية ونتيجة لتلامس المحاليل مع بعضها لأقطاب فى الإلكتروليتات المختلفة يحدث جهداً آخر وهو جهد الاتصال .

مثال للخلية الكيميائية الانتقالية :



القوة الدافعة الكلية للخلية تساوى مجموع جهد الأقطاب + جهد الاتصال . أى :

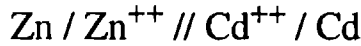
$$E_{\text{Cell}} = E_1 + E_2 + E_J$$

وجهد الاتصال ناتج عن تلامس محاليل الإلكتروليتات المختلفة فى التركيز والأيونات وهذه تسبب جهد الاتصال E_J وهذا الجهد ناتج من انتشار الأيونات غير غشاء الاتصال بين المحلولين لأن التركيز الأعلى أى الأيونات الأعلى تركيز تنتشر حتى يتساوى تركيزها بين المحلولين إذا كانت سرعة الأيونات واحدة الانتشار فهذا لا يسبب تعقيدات ولكن إذا كانت سرعة أيون أسرع من الثانى فى هذه الحالة تنفصل الشحنات وفصل الشحنات يسبب جهد الاتصال وللتخلص منه أو تقليله تستعمل Salt Bridge القنطرة الملحية تتكون من $\text{KCl}_{(\text{sal})}$ أو $\text{HN}_4 \text{NO}_4$.

والقنطرة الملحية تقلل من جهد الاتصال وهى عبارة عن محلول إلكتروليت مكون من أيونات K^{+} , Cl^{-} متساوية السرعة بالمثل .

حساب جهد الخلية - لخلية كيميائية ذى انتقال

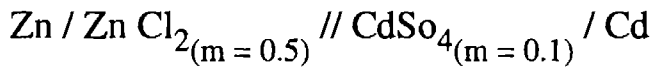
لحساب هذه الخلية لابد أن نستخدم القنطرة الملحية التى تقلل جهد الاتصال حتى ينعدم كلياً وفى هذه الحالة تكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع القطبين وفى هذه الحالة نضع خطين رأسيين بين الأقطاب لتدل على انعدام جهد الاتصال :



وعند وجود جهد الاتصال يوجد خط رأسى واحد فقط .

ومن خواص الخلية الكهروكيميائية الانتقالية أنها تحتوى على قوة دافعة كهربية تعتمد على نشاط الأيونات وليس على النشاط الكلى للإلكتروليت .
وهذه الخلايا يمكن فيها حساب النشاط ومعامل النشاط لأيون واحد فقط .

مثال :



ونجد أن m = المولية للمحلولين .

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} / a_{\text{Cd}^{++}}$$

$$a_{\text{Zn}^{++}} = m_{\text{Zn}^{++}} \cdot V_{\text{Zn}^{++}}$$

$$a_{\text{Cd}^{++}} = m_{\text{Cd}^{++}} \cdot V_{\text{Cd}^{++}}$$

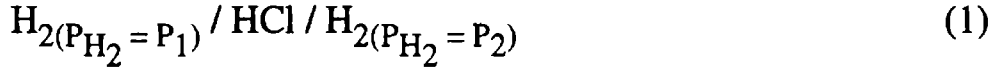
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln m_{\text{Zn}^{++}} \cdot V_{\text{Zn}^{++}} / m_{\text{Cd}^{++}} \cdot V_{\text{Cd}^{++}}$$

خلايا التركيز

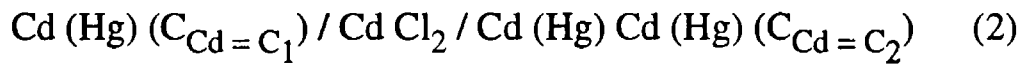
تنشأ القوة الدافعة الكهربائية لخلايا التركيز من انتقال المادة من أحد الأقطاب إلى القطب الآخر أى أن القوة الدافعة الكهربائية ناتجة عن اختلاف التركيز بينهم وهذا الاختلاف فى التركيز إما أن يكون ناتجاً عن وضع قطبين متماثلين فى نفس

المحلول مع اختلاف تركيز القطبين .

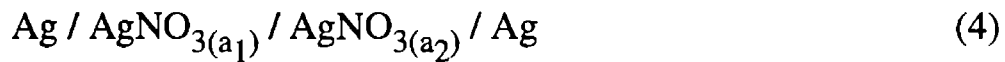
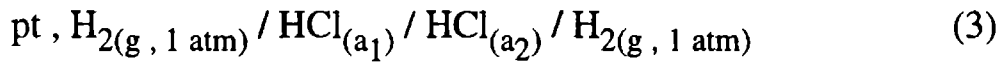
مثال ذلك : خلية تتكون من قطبين من الهيدروجين مع اختلاف ضغط الهيدروجين مغموسين في : محلول واحد من أيونات الهيدروجين .



مثال آخر : قطبين من الكادميوم المملغم المختلفين في التركيز مغموسين في نفس المحلول من أيونات الكادميوم مثال ذلك :



ويمكن أن يكون الاختلاف في التركيز نتيجة لاختلاف تركيز المحاليل الموضوعة بينهم مثال ذلك هذه الخلايا :



والخلايا ١ ، ٢ هما خلايا تركيزية غير انتقالية .

الخلايا ٣ ، ٤ هما خلايا تركيزية انتقالية .

خلايا التركيز عديمة الانتقال

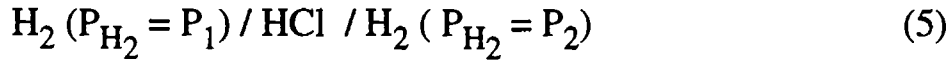
تنقسم إلى نوعين وهما :

(خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية) (خلايا التركيز الإليكتروليتيية غير الانتقالية)

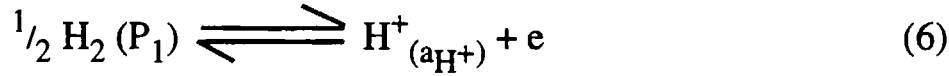
النوع الأول : خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية

القوة الدافعة الكهربائية لهذا النوع تعتمد على اختلاف تركيز الأقطاب المتماثلة المغموسة في نفس المحلول (أى أن نفس الإليكتروليت للأقطاب) .

مثال ذلك الخلية التى أمامك :



١ - الأكسدة تتم على القطب الموضوع في الجهة اليسرى .

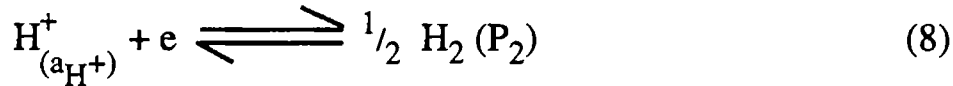


مما سبق صفر $E^\circ_{\text{H}_2}$

أى أن القوة الدافعة الكهربائية لقطب الأكسدة تساوى :

$$E_1 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{a}_{\text{H}^+}}{\text{P}_1^{1/2}} \quad (7)$$

الاختزال على القطب الموضوع في الجهة اليمنى والتفاعل الآتى :



والقوة الدافعة الكهربائية لهذا القطب تساوى :

$$E_2 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{P}_2^{1/2}}{\text{a}_{\text{H}^+}} \quad (9)$$

٣ - وعند جمع معادلة رقم (6) ومعادلة رقم (8) نجد أن الناتج يساوى :



٤ - كذلك القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة من جمع المعادلتين (9) ، (7)

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{a}_{\text{H}^+}}{\text{P}_1^{1/2}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{P}_2^{1/2}}{\text{a}_{\text{H}^+}}$$

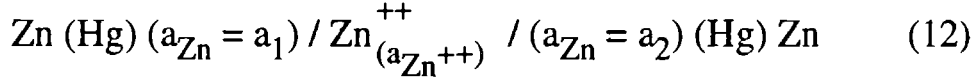
$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{P}_2}{\text{P}_1} = \frac{RT}{2F} \ln \text{P}_1 / \text{P}_2 \quad (11)$$

($\text{P}_1 > \text{P}_2$)

من التفاعل العام للخلية نجد أنه نتج عن انتقال نصف جزئ جرام من غاز الهيدروجين الذى له ضغط P_1 إلى غاز الهيدروجين ذى الضغط P_2 وهى عملية تلقائية تحدث من تمدد غاز الهيدروجين من الضغط الأعلى P_1 إلى الضغط الأقل

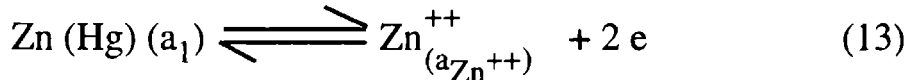
P_2 . ومن المعادلة رقم (11) نجد أن القوة الدافعة للخلية ناتجة عن اختلاف ضغط غاز الهيدروجين الموجود في القطبين وقيمتها لا تعتمد على نشاط أيونات الهيدروجين .

مثال آخر:



وهذه الخلية تتكون من قطبين من مملغم الزنك المختلفين في نشاط الزنك الذي يساوى a_1 في القطب الأول ^{منتدى سوريا} _{www.dokkaki.com} وفي القطب الثاني المغموسين في نفس المحلول من أيونات حيث : $a_1 > a_2$

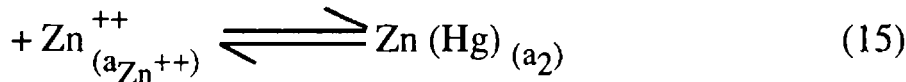
١ - الأكسدة تتم على القطب الموضوع في الجهة اليسرى ويعطى بالمعادلة الآتية :



٢ - القوة الدافعة الكهربائية لقطب الأكسدة :

$$E_1 = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_1} \quad (14)$$

٣ - الاختزال يتم على القطب الموضوع في الجهة اليمنى ويعطى بالمعادلة الآتية :

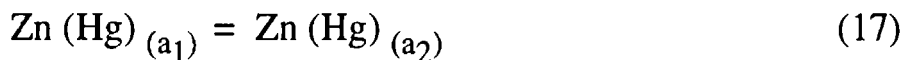


٤ - القوة الدافعة الكهربائية للاختزال :

$$E_2 = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{++}}} \quad (16)$$

ولكن : $E_{\text{Zn/Zn}^{++}} = - E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}}$

٥ - التفاعل العام للخلية :



٦ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة عن جمع معادلة رقم (14) ومعادلة رقم (16) كالآتي :

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_1} - E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{++}}} \\ E &= - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \\ &= + \frac{RT}{2F} \ln a_1 / a_2 \end{aligned} \quad (18)$$

٧ - ومن المعادلة رقم (17) نجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة عن انتقال الزنك من المملغم الذي يحتوى على نشاط a_1 إلى المملغم الذي يحتوى على نشاط a_2 ومن المعادلة رقم (18) نجد أن القوة الدافعة الكهربائية تعتمد على نسبة نشاط في المملغم بين القطبين ولا تعتمد على نشاط أيونات الزنك الموجود في المحلول .

٨ - وهذا النوع من خلايا التركيز لا يحتوى على E° وهذه حقيقة بالنسبة لكل خلايا التركيز أى أن E° تساوى الصفر وذلك لأنها تتكون من قطبين من نفس النوع أى نفس قيمة الجهد القياسى .
∴ فالفرق فى قيمتها يساوى صفراً .

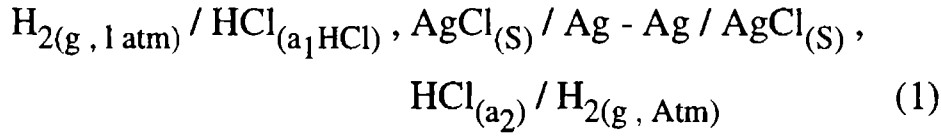
٩ - المعادلة العامة لخلايا التركيز غير الانتقالية القطبية تعطى كالآتي :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (19)$$

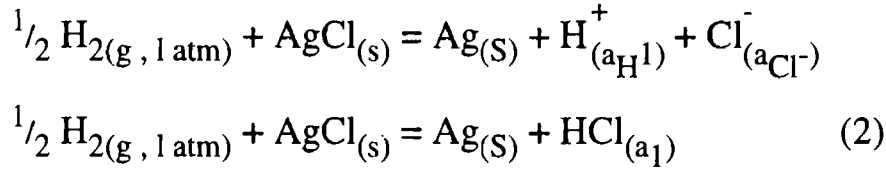
خلايا التركيز الإلكتروليتية غير الانتقالية

تتكون كل خلية من خليتين كل منهما كيميائية غير انتقالية تحتوى على نفس التركيب ولكن وضعهما عكس بعض وكذلك كل خلية كيميائية تحتوى على إلكتروليت ولكن ذات نشاط مختلف . (كل خلية تحتوى على نفس الإلكتروليت) .

مثال ذلك :



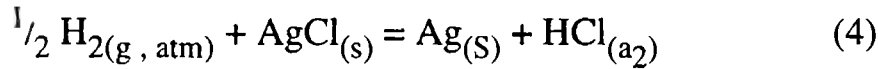
١ - التفاعل العام بالنسبة للخلية الكيميائية الأولى :



٢ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية الأولى :

$$E_1 = E^\circ_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad (3)$$

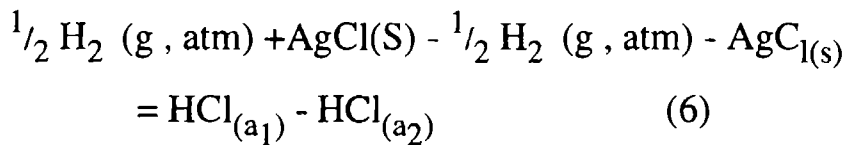
٣ - التفاعل العام بالنسبة للخلية الثانية التي تحتوى على نفس التركيب ولكن مختلفة فى النشاط الإلكترولىتى .



٤ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_2 = E^\circ_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_2 \quad (5)$$

٥ - لكن وضع الخليتين عكس بعضهما أى أنه عند طرح معادلة (4) من معادلة (2) يكون الناتج كالاتى :



٦ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية تساوى الفرق بين E_1 ، E_2 .

$$E_{\text{Cell}} = A^\circ_{\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_1 - E^\circ_{\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln a_1 + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} (\ln a_1 - \ln a_2)$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (8)$$

حيث : $a_2 > a_1$

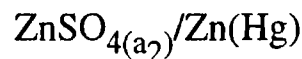
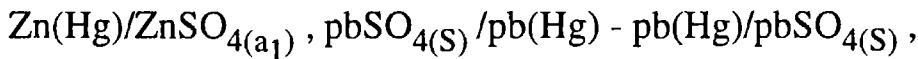
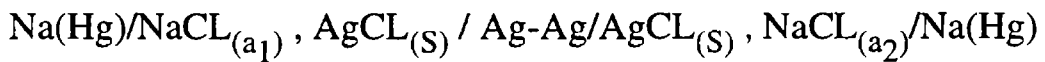
٧ - وطبقاً للمعادلة (7) التى تمثل التفاعل العام للخلية التركيبية الإلكتروليتية غير الانتقالية وهى عبارة عن انتقال كل فارادى من الخلية ينتقل معه ١ جزيغرام من حمض HCl من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_2 إلى المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 .

٨ - إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة عن اختلاف تركيزات الإلكتروليت وأن القوة الدافعة الكهربائية لا بد أن تكون موجبة .

٩ - من معادلة رقم (8) نجد أن $a_2 > a_1$ أى أن الانتقال عملية تلقائية من المحلول الإلكتروليتى الأكثر تركيزاً إلى الأقل تركيز .

١٠ - خلايا التركيز غير الانتقالية من هذا النوع تتكون من خلايا كيميائية غير انتقالية .

أمثلة أخرى لهذا النوع :



ومن هذه الخلايا يمكن أن نقدر معامل النشاط للإلكتروليتات المختلفة التى تحتويها هذه الخلايا . ولتحقيق هذا الغرض لا بد أن نثبت تركيز أحد الإلكتروليتات والتركيز الآخر بتغير .

نفرض أن a_1 & a_2 هما نشاطا HCl في المحلول الأول والثاني تم تثبيت a_1 وتغير تركيز a_2 .

حيث : $m_{\pm} \cdot V_{\pm}$

هما القيم المتوسطة للتركيز ومعامل النشاط .

$$a_1 = m_{\pm 1}^2 \quad v_{\pm 1}^2$$

$$a_2 = m_{\pm 2}^2 \quad v_{\pm 2}^2$$

$$E_{\text{Cell}} = v \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2}{m_{\pm 2}^2 v_{\pm 2}^2}$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2}{m_{\pm 2}^2 v_{\pm 2}^2}$$

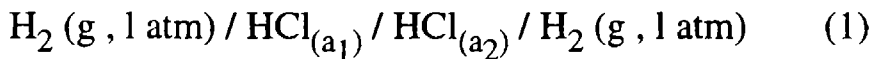
$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 2}^2}{m_{\pm 1}^2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{v_{\pm 2}^2}{m_{\pm 1}^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 RT}{F} \ln \frac{m_2^{\pm}}{m_1^{\pm}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{v_2^{\pm}}{m_1^{\pm}}$$

من المعادلة رقم (9) نجد أن التركيزات $(m_{\pm 2})$ ، $(m_{\pm 1})$ معروفة ثم نثبت التركيز $m_{1\pm}$ وبالتالي $v_{1\pm}$ تكون معروفة قيمتها ثم ممكن أن نغير من قيمة $m_{2\pm}$ وبالتالي نعرف قيمة $v_{2\pm}$ من النسبة بين $v_{\pm 2} / v_{\pm 1}$.

خلايا التركيز الانتقالية

مثال لهذا النوع :

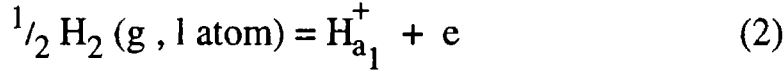


١ - وتتكون هذه الخلية من قطبين متماثلين من الهيدروجين مغموسين في محلولين من حمض الهيدروكلوريك المختلف عن التركيز .

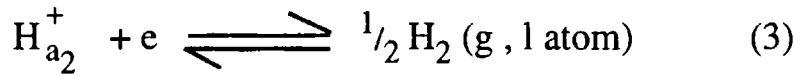
٢ - نجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تتكون من جهد القطبين وكذلك جهد الاتصال الناتج عن اختلاف تركيز الإلكتروليت HCl .

ولفهم هذه الخلية لابد أن تكتب كل التفاعلات التي تحدث بداخلها .

(أ) تفاعل الأكسدة الذى يتم عند القطب الأيسر .



(ب) تفاعل الاختزال الذى يتم عند القطب الأيمن .



(ج) التفاعل العام للأقطاب .



(د) عندما تنتقل الإلكترونات فى الدائرة الخارجية من الشمال إلى اليمين فى نفس الوقت تنتقل داخل الخلية إلكترونات من اليمين إلى الشمال لكى تكمل الدائرة . أى أن الإلكترونات لابد أن تمر من سائل الاتصال وهذا التيار الذى يمر داخل الخلية يكون من أيونات سالبة وليس من إلكترونات كما قلنا وهذا للتبسيط أى أن Cl^- يتحرك من اليمين إلى الشمال وكذلك الأيونات الموجبة تتحرك من الشمال إلى اليمين عن طريق اتصال السائل أى أن التيار الكهربى محمول بواسطة الأيونات داخل المحلول وإذا قلنا أن t_- يكون هو عدد الانتقال لأيونات الكلوريد لكل فارادى يمر خلال الخلية من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_2 أى أن المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 أى أن :

$$t_- \text{Cl}_{(\text{a}_2)} = t_{\pm} \text{Cl}_{(\text{a}_1)} \quad (5)$$

وبالمثل تنتقل أيونات H^+ من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن أى أن تنتقل

من a_1 إلى a_2 :

$$t_+ \text{H}_{(\text{a}_1)} = t_+ \text{H}_{(\text{a}_2)} \quad (6)$$

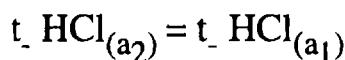
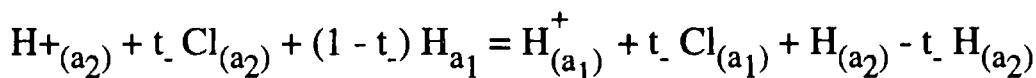
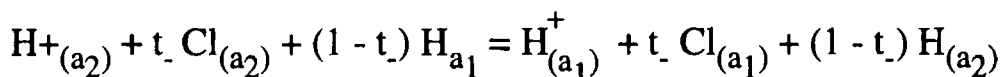
$$t_+ + t_- = 1 \quad \text{حيث :}$$

$$t_+ = 1 - t_- \quad (6)$$

بالتعويض :

$$(1 - t_-) H_{(a_1)} = (1 - t_-) H_{(a_2)} \quad (7)$$

(هـ) لكي نحصل على الانتقال الكلى للمادة لابد أن تجمع معادلات (4) ، (5) ، (7) مع بعضهم :



ومن معادلة (8) التى تعطى تفاعل الخلية التركيزية الانتقالية أى أن انتقال t_- المكافئ لحمض الهيدروكلوريك الذى ينتقل من نشاط a_2 إلى نشاط a_1 لكل واحد فاراداي من الكهرباء .

(و) القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{t_-}}{a_2^{t_-}}$$

$$= - \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E = - \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (9)$$

ومن الممكن أن نعبر عن النشاط بمعامل النشاط والتركيز فى معادلة (9) :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{m_2^2 v_2^2}{m_1^2 v_1^2}$$

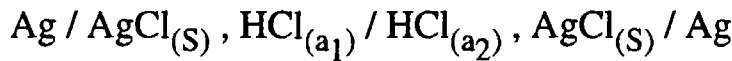
$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 t_- RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \ln \frac{m = m_{\pm}}{v = v_{\pm}}$$

. القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تحسب من معرفة التركيز ومعامل النشاط المتوسط وكذلك عدد الانتقال للأيونات .

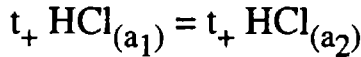
وهذه الخلية عبارة عن خلية تركيزية انتقالية في نفس الوقت الأقطاب عكسية بالنسبة للأيونات الموجبة .

مثال آخر:

خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة .



التفاعل العام للخلية كالآتي :

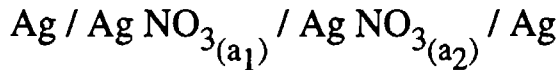


والقوة الدافعة الكهربائية للخلية :

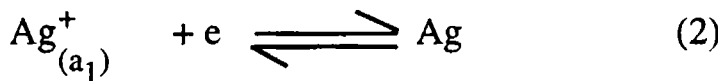
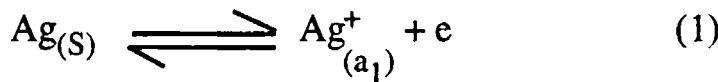
$$\begin{aligned} E &= - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 t_+}{a_1 t_+} \\ E_{\text{Cell}} &= \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1^2 v_1^2}{m_2^2 v_2^2} \\ &= \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (a_1 > a_2) \end{aligned}$$

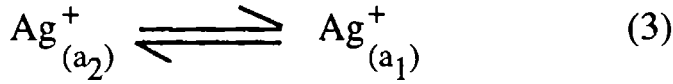
مثال آخر:

خلية تركيز انتقالية :



خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة .





$$t_- \text{NO}_3^+_{3(a_2)} = t_- \text{NO}_3^- \quad (4)$$

$$t_+ \text{Ag}^+_{(a_1)} = t_+ \text{Ag}^+_{(a_2)} \quad (5)$$

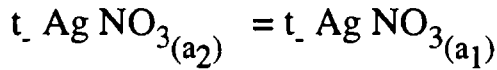
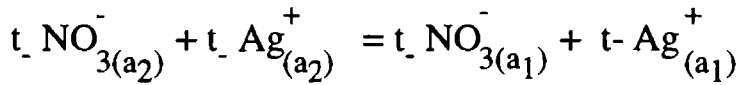
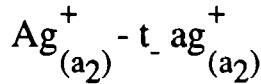
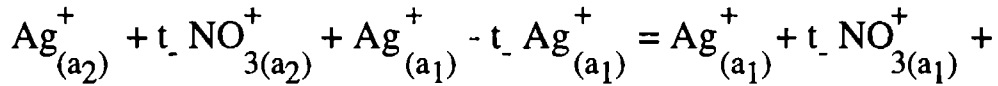
$$t_+ = 1 - t_- \quad \text{ولكن :}$$

. ∴ بالتعويض في معادلة (5) بمعادلة رقم (6) :

$$(1 - t_-) \text{Ag}^+_{(a_1)} = (1 - t_-) \text{Ag}^+_{(a_2)} \quad (6)$$

وبجمع معادلة (3) ، (5) ، (7) :

. ∴ التفاعل العام للخلية :



$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1 t_+}{a_2 t_-}$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1^2 v_1^2}{m_2^2 v_2^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2}$$

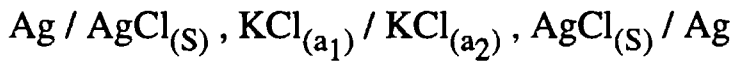
$$\therefore E_{\text{Cell}} = - \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

أى أن القوة الدافعة الكهربائية ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرة الناتجة عن انتقال (مكافئ من $t_2 \text{ AgNO}_3$ من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_3 إلى المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 لكل فارادى يمر داخل الخلية .

$$a_2 > a_1 \quad : \quad \therefore \text{لابد أن تكون}$$

الخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

مثال آخر:



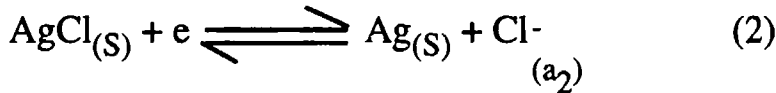
هذه الخلية تتكون من قطبين بشرط أن يكون $a_1 > a_2$ والأقطاب تكون عكسية بالنسبة للأيونات السالبة وكذا تكون محاليل HCl متلامسة مع بعضها البعض .

∴ الانتقال يتم من جهة إلى أخرى فى الخلية فى وجود الاتصال السائلى .

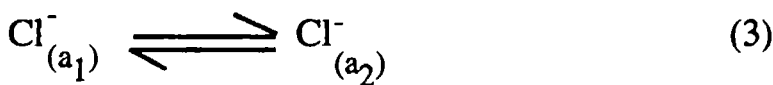
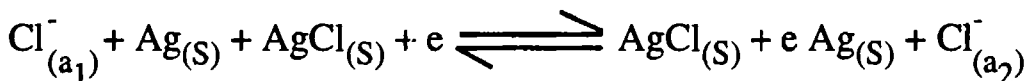
١ - الأكسدة تتم عند القطب الموضوع على الجهة اليسرى من الخلية للمعادلة الآتية :



٢ - الاختزال يتم عند القطب الموضوع على الجهة اليمنى من الخلية طبقاً للمعادلة الآتية :



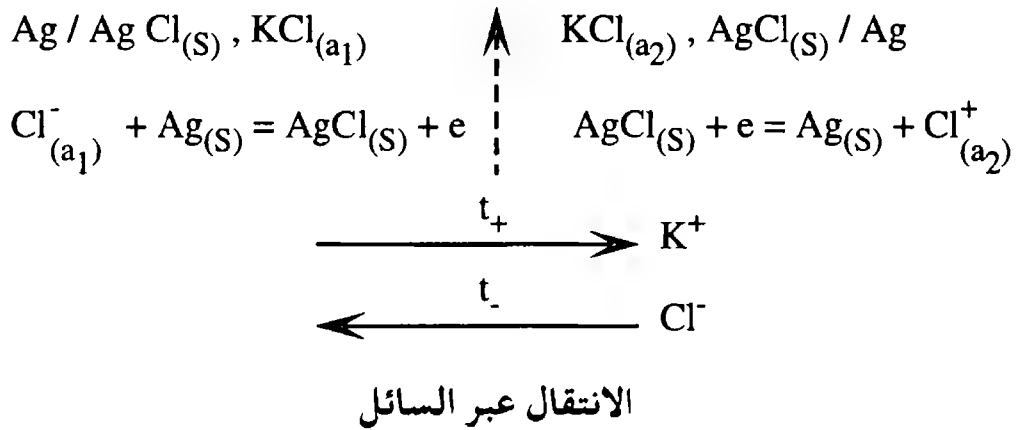
٣ - التفاعل العام للأقطاب عبارة عن مجموع المعادلة رقم (1) + المعادلة رقم (2)



أى تنتقل الإلكترونات من الجهة اليسرى للخلية إلى الجهة اليمنى فى الدائرة الخارجية ولكى تكتمل الدائرة إذن لابد من انتقال الأيونات السالبة من الجهة اليمنى إلى الجهة اليسرى عبر اتصال السائل وبالمثل تنتقل الأيونات الموجبة من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن عبر اتصال السائل أيضاً ويحدث ذلك داخل الخلية .

$$t^- Cl^-_{(a_2)} = t^- Cl^-_{(a_1)}$$

$$t^+ k^+_{(a_1)} = t^+ k^+_{(a_2)}$$



ولكن :

$$t^+ + t^- = 1 \quad (6)$$

$$t^- = 1 - t^+ \quad (7)$$

عند وضع معادلة (7) فى معادلة رقم (4) ينتج الآتى :

$$(1 - t^+) Cl^-_{(a_2)} = (1 - t^+) Cl^-_{(a_1)} \quad (8)$$

وبجمع معادلة (3) ، (5) ، (8) ينتج التفاعل العام للخلية :

$$Cl^-_{(a_1)} + (1 - t^+) Cl^-_{(a_2)} + t^+ k^+_{(a_1)} =$$

$$Cl^-_{(a_2)} + (1 - t^+) Cl^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$Cl^- + (1 - t^+) Cl^- + t^+ k^+ =$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Cl}^-_{(a_1)} + \text{Cl}^-_{(a_2)} - t^+ \text{Cl}^-_{(a_2)} + t^+ k^-_{(a_1)} = \\
 & \text{Cl}^-_{(a_2)} + \text{Cl}^-_{(a_1)} - t^- \text{Cl}^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_2)} \\
 & \text{Cl}^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_1)} + t^+ \text{Cl}^-_{(a_2)} + \text{Cl}^-_{(a_2)} = \\
 & \text{Cl}^-_{(a_2)} + \text{Cl}^-_{(a_1)} + t^+ \text{Cl}^-_{(a_2)} + t^+ k^+_{(a_2)} \\
 & t^+ \text{KCl}_{(a_1)} = t^+ \text{KCl}_{(a_2)} \quad (9)
 \end{aligned}$$

. . القوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيبية الانتقالية العكسية للأيونات

السالبة تساوى :

$$\begin{aligned}
 E &= - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 t^+}{a_1 t_+} \\
 E &= - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 t^+}{a_1 t_+} \\
 E &= - t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \\
 a_2 &= m_{\pm 2}^2 v_{\pm 2}^2 \\
 a_1 &= m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2 \\
 E &= - t^+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2^2 v_2^2}{m_1^2 v_1^2} \\
 E &= - 2 t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \\
 E &= - 2 t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2}
 \end{aligned}$$

. . لابد أن تكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية موجبة أى أن القطب الأيسر

هو مصدر الإلكترونات وكذلك مصدر التيار الموجب الذى ينتقل داخل الخلية من

الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن وعند مرور ٢ فارادى داخل الخلية ينتج الآتى :

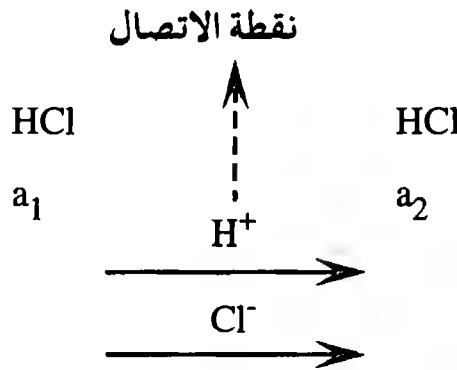
ينتقل t^+ جرام - أيون من الأيونات (k^+) من الطرف الأيسر a_1 إلى الطرف الأيمن a_2 أى من المحلول (a_1) إلى المحلول (a_2). وكذلك ينتقل t^- جرام - أيون من الأيونات السالبة (Cl^-) فى الاتجاه العكسى أى من الطرف الأيمن إلى الطرف الأيسر .

أى أن القوة الدافعة الكهربائية تعتمد على انتقال t^+KCl من الطرف الأيسر (a_1) إلى الطرف الأيمن (a_2). أى أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرارية للخلية نتيجة لمرور ١ فاراداي فى الخلية ويحدث انتقال واحد مكافئ t^+KCl من الطرف الأيسر (a_1) إلى الطرف الأيمن (a_2) .

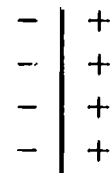
جهد الاتصال

جهد الاتصال :

هو ذلك الجهد الناتج عن انتقال الأيونات الموجبة والسالبة عبر اتصال السائل بسرعات مختلفة .



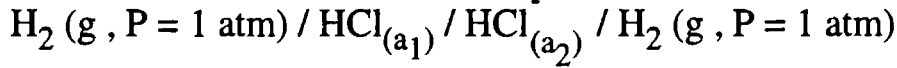
يفرض أن سرعة أيون الكلوريد أكبر من سرعة أيون الهيدروجين لنتج من عملية الانتقال طبقة مزدوجة من الشحنة الموجبة والسالبة على طرفى نقطة الاتصال وتكون ما يشبه بالمكثف الكهربى :



وأى مكثف كهربى له فرق جهد وبالتالي فإنه ينشأ فرق جهد عند نقطة الاتصال يسمى بجهد الاتصال .

. . تقدير جهد الاتصال فى خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات

الموجبة) . القوة الدافعة الكهربائية للخلية التى أمامك : $(a_2 > a_1)$



التي تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 t_- RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \quad (1)$$

ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية نجد أن مجموع جهد القطبين وجهد الاتصال .

$$E_{\text{Cell}} = E_1 + E_2 + E_J \quad (2)$$

E_{Cell} : القوة الدافعة الكهربائية للخلية

E_1 : جهد قطب الأكسدة

E_2 : جهد قطب الاختزال

E_J : جهد الاتصال

ولكن مجموع جهد القطبين يساوى :

$$E_1 + E_2 \quad (3)$$

لأن التفاعل العام للقطبين يساوى :

$$H_{(a_2)}^- = H_{(a_2)}^+ \quad (4)$$

$$E_1 + E_2 = - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} \quad (5)$$

$$= - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1} \quad (6)$$

$$= - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(m_{H^+} v_{H^+})_2}{(m_{H^+} v_{H^+})_1} \quad (7)$$

. . . جهد اتصال السائل يساوى :

$$E_J = E_{Cell} - (E_1 + E_2) \quad (8)$$

$$E_J = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 2} v_{\pm 2}}{m_{\pm 1} v_{\pm 1}} - \frac{88 RT}{F} \ln \frac{(m_{H^+} v_{H^+})_2}{(m_{H^+} v_{H^+})_1} \quad (9)$$

$(m_{H^+})_1 = m_{\pm 1}$

وكذلك معامل النشاط للأيون يساوى معامل النشاط المتوسط للإلكتروليت :

$$(V_{H^+})_2 = V_2$$

$$(V_{H^+})_1 = V_1$$

. . . من معادلة (9) تصبح كالآتى :

$$E_J = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

$$E_J = (2 t^- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

ولكن $t^+ + t^- = 1$, , $(t^+ + t^-)$ تحمل محل واحد .

من المعادلة السابقة (11) :

$$E_J = (2 t^- + t^+ - t^+ - t^-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

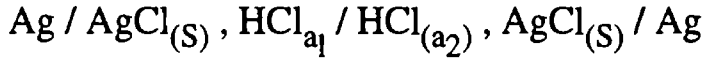
$$E_J = (t^- + t^+) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \quad (12)$$

ونجد أن المعادلة رقم (12) تعطى جهد الاتصال وجهد الاتصال يعتمد على نشاط الإلكتروليت وكذلك على الفرق فى عدد الانتقال بين الأيونات السالبة . والموجبة للإلكتروليت . وعندما يكون الإلكتروليت مكون من أيونات لها نفس السرعة أى لها نفس مدة الانتقال $(t^+ = t^-)$ فى هذه الحالة يكون جهد الاتصال يساوى : صفر .

وهذه حقيقة وعندما نستخدم KCl كقنطرة ملحية فى الخلايا التى تحتوى على جهد اتصال فإننا نجد أن عدد الانتقال متساوى بالنسبة للأيونات أى أن $t^+ = t^-$

١١ - تقدير جهد الاتصال فى خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

$$(a_1 > a_2)$$



الخلية التى أمامك عبارة عن خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة) .

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (1) \quad \text{القوة الدافعة الكهربائية للخلية :}$$

$$\text{Cl}_{(a_1)}^- = \text{Cl}_{(a_2)}^- \quad (2) \quad \text{تفاعل الأقطاب :}$$

جهود الأقطاب :

$$E_1 + E_2 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (3)$$

جهد الاتصال E_j يساوى : (5)

$$E_j = E_{\text{Cell}} + E_{(1+2)} \quad (5)$$

$$E_j = 2 t^+ - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (6)$$

$$E_j = (2 t^+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (7)$$

تطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية

تقدير عدد الانتقال من القوة الدافعة الكهربائية للخلايا ،

ونجد أن الخلايا التركيبية الانتقالية تحتوى قوتها الدافعة على عدد الانتقال الذى يمكن حسابه من نشاط الإلكتروليت وقيمة القوة الدافعة للخلية كما فى المعادلات التى أمامك :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

(خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة)

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

(خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

ومن الممكن حساب الانتقال t^+ & t^- من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلايا بدون معرفة نشاط الإلكتروليت .

١ - بالنسبة للخلية التركيبية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات الموجبة) :

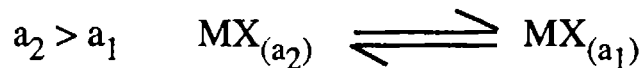
مثل : $M / MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / M$

القوة الدافعة الكهربائية :

$$E_t = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

لو أخذنا نفس الخلية التركيبية السابقة بدون انتقال (مثال ذلك) :

$M / MX_{(a_1)} / X - X / MX_{(a_2)} / M$



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2)$$

وبقسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج الآتي :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t_- RT/T \ln a_2/a_1}{RT/F \ln a_2/a_1} \quad (3) \quad , t_- = E_t / E$$

$$t_- = \frac{E_t}{E} \quad (4)$$

ومن المعادلة السابقة نجد أن t_- عبارة عن النسبة بين القوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية الانتقالية والقوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة .

ويمكن بحساب t_- معرفة t_+ حيث $t_+ = 1 - t_-$

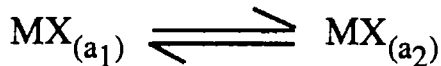
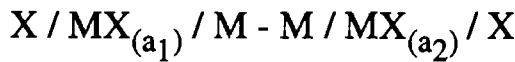
٢ - بالنسبة للخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة) :

مثال ذلك : $a_1 > a_2 \quad X/MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / X$

القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية :

$$E = \frac{t_a + RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

لو أخذنا الخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة :



. القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

عند قسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج أن :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t^+ RT/T \ln a_1/a_2}{RT/F \ln a_1/a_2} = t_+ \quad (3)$$

وبالمثل يمكن حساب t_- حيث $t_- = 1 - t_+$

الجهود القياسية وثوابت الاتزان

الجهود القياسية والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تستخدم أيضاً في الحصول على ثوابت الاتزان . وطبقاً للمعادلة الآتية :

$$\Delta F^\circ = - n F E^\circ \quad (1)$$

وهذه المعادلة تستخدم لتقدير ΔF° لأي تفاعل كهروكيميائي .

وكذلك توجد معادلة أخرى تربط ΔF° بثابت الاتزان K_a الذي يعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta F^\circ = - RT \ln K_a \quad (2)$$

من معادلة (1) ومعادلة (2) ينتج الآتي :

$$- n F E^\circ = - RT \ln K_a \quad (3), \quad F^\circ = \frac{RT}{F} \ln K_a$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب K_a من E° للخلية أو حساب E° للخلية من ثابت الاتزان ولتعيين ثابت الاتزان لأي تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتي :

(أ) يعتبر التفاعل المعطى تفاعل كلى للخلية الموجبة لهذا الغرض .

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بنفسه يعادل التفاعل في قطبين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

(ج) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبيته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب المناظر هو القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

ولتعيين ثابت الاتزان لأي تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتى :

(أ) نعتبر التفاعل المعطى تفاعلاً كلياً .

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بتقسيم معادلة التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

وكان معادلة التفاعل الكلى أعيد إرجاعها إلى معادلتى تفاعل الأقطاب .

(ج) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبيته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب المناظر القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

(د) يمكن حساب الجهد القياسى للخلية من المعادلة :

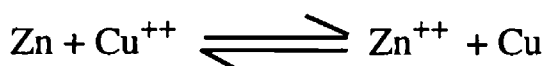
$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{oxidn}} + E^{\circ}_{\text{redn}}$$

وبعدها يمكن حساب ثابت الاتزان كما سبق .

وفيما يلى أمثلة كيفية تطبيق النقاط السالفة .

مثال (١) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :

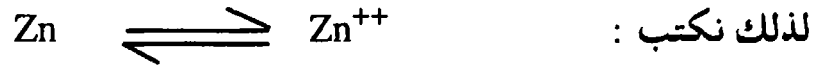


حيث :

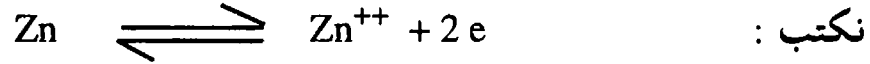
$$E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{++}} = + 0.7 \text{ Volt} , E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{++}} = - 0.3 \text{ Volt}$$

الحل

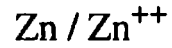
نعتبر التفاعل تفاعلاً كلياً لخلية يراد تصميمها وأول خطوة هو تقسيم هذا التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .
نلاحظ أن كل حد فى الطرف الأيسر وناظرها حد فى الطرف الأيمن فمثلاً
Zn فى الطرف الأيسر وناظره Zn^{++} .



وبعد ذلك نوزن المعادلة من ناحية الذرات (وليس الأيونات) ثم من ناحية الشحنات فنجد أنها موزونة من ناحية الذرات ولكي نوزنها من ناحية الشحنات



وهذا هو تفاعل الأكسدة ومن معرفتنا لأنواع الأقطاب نجد أنه قطب الزنك



وهذا هو تفاعل الخلية الموجب (الاختزال) .



$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} + E^\circ_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}} \quad \text{or}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} - E^\circ_{\text{Cu/Cu}^{++}}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = 0.7 - (-0.3) = 1 \text{ Volt} \quad \text{بالتعويض نجد أن :}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{0.05916}{Z} \log K \quad \text{ولكن :}$$

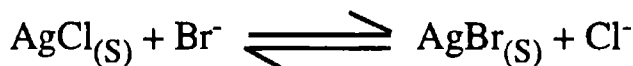
ويمكن حساب K وهي تساوى :

$$\log K = \frac{E^\circ_{\text{Cell}} \cdot 2}{0.05916}$$

$$\log K = \frac{2 \times 1}{0.05916} = 33.8006 \quad \therefore K = x 10^{33}$$

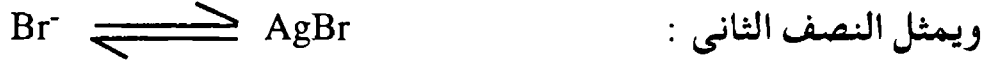
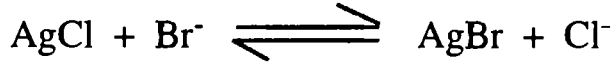
مثال (٢) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :

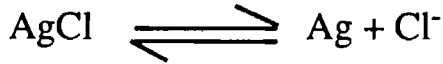


الحل

نعتبر التفاعل هو عبارة عن تفاعل كلى للخلية المراد تصميمها ونحدد كل الحدود المناظرة فى طرفى المعادلة :



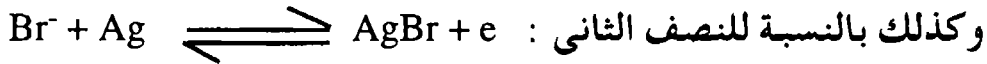
ويجىء دورنا لوزن المعادلتين من ناحيتى الذرات ثم الشحنات فى النصف الأول بنقص المعادلة فى طرفها الأيمن ذرة فضة .



ومن ناحية وزن الشحنات ينقص إلكترون فى الطرف الأيسر وبذلك يصبح



وهو تفاعل الاختزال والقطب هو : $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$



وهو القطب السالب . $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^-$

∴ الخلية هى : $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^- // \text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^-} - E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-}$$

حاصل الإذابة والقوة الدافعة الكهربائية

إذابة أى ملح شحيح الذوبان مثل AgBr يعطى بالمعادلة الآتية :



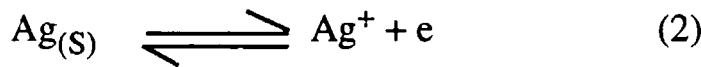
ونجد أن الناتج من حاصل ضرب نشاط الأيونات الموجبة والسالبة يساوى

حاصل الإذابة وحاصل الإذابة K_s هو عبارة عن ثبات الاتزان الذى يحدث بين

أيونات الفضة والبروميد مع الملح الشحيح الذوبان . بروميد الفضة $\text{AgBr}_{(s)}$.
ويوجد علاقة تربط الجهد القياسى للخلية مع حاصل الإذابة .

ومن ثم نحضر قطبين بشرط أن التأثير عبارة عن التفاعل السابق ومن
معادلة الخلية ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة $\text{AgBr}_{(a)}$ ولكي نحصل
على التفاعل السابق لابد أن نحضر قطبين أحدهما قطب الفضة والآخر
 $\text{Ag}/\text{AgBr}_{(s)}$, Br^- قطب الفضة وبروميد الفضة .

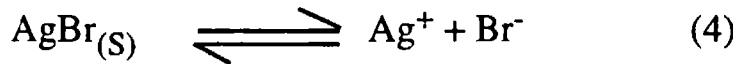
(١) بالنسبة لقطب الفضة فيتم الأكسدة عند هذا القطب .



(٢) بالنسبة لقطب الفضة ، وبروميد الفضة يتم الاختزال عند هذا :



والتفاعل العام للخلية عبارة عن جمع معادلة (2) ومعادلة (3)



والمعادلة (4) عبارة عن المعادلة رقم (1) ومن جدول جهد الأقطاب القياسية
يمكن حساب E° لكل من قطب الفضة وقطب بروميد الفضة :

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Ag}} + E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgBr}_{(s)}}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = -0.7991 + 0.0711 = -0.7280 \text{ Volts at } 25^\circ\text{C}.$$

ومن المعادلة رقم (4) ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة :

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_s$$

$$= 0.7280 = 0.05916 \log_{10} K_s$$

$$\log_{10} K_s = \frac{-0.7280}{0.05916}$$

$$\log_{10} K_s = -12.3056 = 13.6944$$

$$\therefore K_s = 4.9477 \times 10^{-13} \text{ gm mole}^2 / \text{l}^2$$

وهذه القيمة لحاصل الإذابة K_s من هذه المعادلة تتقارب مع القيمة الحقيقية
لحاصل الإذابة الذى يساوى : $K_s = 7.7 \times 10^{-13}$

وتوجد طريقة أخرى لحساب حاصل الإذابة وتعد هذه الطريقة لحساب
حاصل الإذابة للملح شحيح الذوبان من قياس جهد القطب الذى يكون عكسياً مع
أحد أيونات الملح الشحيح الذوبان . ويغمس قطب الفضة فى محلول ٠,١ ع
لكلوريد البوتاسيوم المشبع بمحلول كلوريد الفضة بواسطة إضافة نقطتين من
نترات الفضة على محلول ٠,١ ع كلوريد البوتاسيوم - ويتصل بهذا القطب
قطب آخر موجب هو قطب .

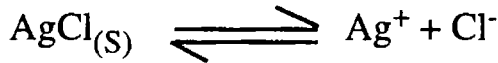
. الخلية تركيبها كالاتى :

قطب الكالوميل // AgCl / KCl (0.1 N) , saturated by

حيث إن : قطب الكالوميل عبارة عن 0.1 N كولوم .

أى يمكن كتابة الخلية على النحو التالى : $\text{Ag} / \text{Ag}^+ // \text{calomel}$

وهنا يوجد اتزان بين فلز الفضة وأيونات الفضة الناتجة عن تحلل .



. القوة الدافعة للخلية عند درجة ٢٥ م تساوى 0.0494 Volt

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} + E_{\text{calomel}} \quad 0.0494 = E_{\text{Ag}} + 0.3338$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.0494 - 0.3338 \quad E_{\text{Ag}} = - 0.2844 \text{ Volt.}$$

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad \text{ولكن } E_{\text{Ag}} \text{ تساوى :}$$

. نشاط أيونات الفضة الموجودة فى المحلول يساوى :

$$- 0.2844 = - 0.7991 - 0.05916 \log a_{\text{Ag}^+}$$

$$\log_{10} a_{\text{Ag}^+} = - \frac{0.5147}{0.05916} = - 8.700 \quad \therefore a_{\text{Ag}^+} = 2.00 \times 10^{-9}$$

وبالنسبة لنشاط أيونات الكلوريد فنأخذ من التركيز ٠,١ م ومعامل النشاط المتوسط لكلوريد البوتاسيوم الموجود عند هذا التركيز ويساوى 0.769 .

∴ يمكن حساب حاصل الإذابة K_s لكلوريد الفضة عند درجة ٢٥ م

$$K_s = a_{Ag} + a_{Cl^-} \quad \text{من هذه المعادلة :}$$

$$= (2.00 \times 10^{-9}) (0.1 \times 0.769) = 1.54 \times 10^{-10} \text{ gm mole}^2 / \text{I}^2$$

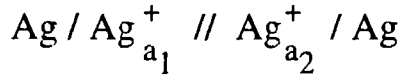
وهذه القيمة تتقارب مع قيمة K_s الناتجة من حساب الكيمياء الحرارية عند درجة ٢٥ م التي تساوى : $1.76 \times 10^{-10} \text{ gm mole}^2 / \text{I}^2$

وهناك طريقة ثالثة (استخداماتها فى المعمل) ولذلك باستخدام خلية التركيز الانتقالية :



$$\left(\begin{array}{c} m = 0.1 \\ \gamma = 0.8 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c} m = 0.1 \\ \gamma = 0.9 \end{array} \right)$$

وهنا يمكن كتابة الخلية على النحو التالى :



$$E_{\text{Cell}} = \frac{0.059}{1} \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$a_2 = (m \gamma) AgNO_3 = 0.1 \times 0.5$$

وحيث إن a_1 مجهولة وتقريباً $E_{\text{Cell}} = 0.42 \text{ Volt}$

∴ يمكن حساب : $(a_{Ag^+}) AgCl = a_1$

وبذلك يمكن حساب K_s على أساس :

$$K_s = (a_{Ag^+})_{AgCl} \times (a_{Cl^-})_{KCl} = a_1 \times (m\gamma)_{KCl} \\ = a_1 \times (0.1 \times 0.8)$$

قياس رقم الهيدروجين للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب

ومن أهم التطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية تقدير الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . والخلية التي تستخدم لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل بواسطة فرق جهد الأقطاب تتكون من قطب عكسي لأيونات الهيدروجين وهذا القطب يغمس في المحلول المراد تعيين رقمه الهيدروجيني بينما القطب الآخر عبارة عن قطب الكالوميل . والاتصال بين الأقطاب إما عن طريق القنطرة الملحية (Salt bridge) أو غمس قطب قياسي مباشرة في المحلول المراد تعيين رقمه الأيدروجيني .

والقوة الدافعة الكهربائية للخلية E تقاس بواسطة فرق الجهد بين القطبين . وعند طرح جهد الكالوميل من القوة الدافعة الكهربائية للخلية ينتج جهد قطب الهيدروجين الذي منه يحسب الرقم الهيدروجيني بالمحلول .

ويوجد ثلاثة أقطاب لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل عن طريق فرق الجهد وهذه الأقطاب كالآتي :

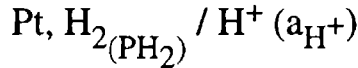
قطب الهيدروجين - قطب كوين هيدرون - قطب الزجاج .

ويوجد قطب آخر هو $Sb/Sb_2O_3(s)$ أنتيمون - ثالث أكسيد أنتيمون ، وهذا القطب مناسب لتعيين نقطة التعادل بين الحمض والقاعدة بواسطة فرق الجهد وغير مناسب لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل .

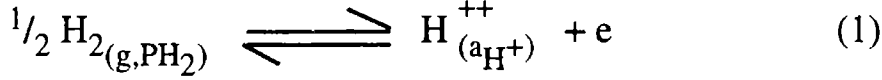
قطب الهيدروجين

ويعتبر قطب الهيدروجين قطباً غازياً يكون في حالة اتزان مع أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني ويساعد على ذلك وجود عامل مساعد وهو قطب البلاتين المغطى بطبقة من البلاتين الأسود .

وقطب الهيدروجين يمثل بالرمز الآتي :



. . . التفاعل الذى يحدث عند ذلك القطب يعطى بالمعادلة الآتية :



وجهد قطب الهيدروجين يعبر عنه بالمعادلة :

$$E_{\text{H}_2 / \text{H}^+} = E^\circ_{\text{H}_2 / \text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (2)$$

$$E_{\text{H}_2 / \text{H}^+} = E^\circ_{\text{H}_2 / \text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (3)$$

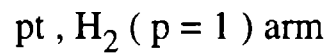
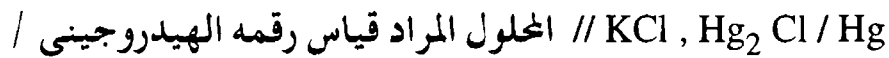
والمعادلة الأخيرة تعطى قطب الهيدروجين عند ضغط P_{H_2} أيونات الهيدروجين نشاطها يساوى a .

ولكن $E_{\text{H}_2 / \text{H}^+} = 0$ عند ١ جوى

$$E_{\text{H}_2 / \text{H}^+} = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$E_{\text{H}_2 / \text{H}^+} = 0.05916 \text{ pH}$ عند درجة ٢٥ م .

أى أن جهد قطب الهيدروجين يعتمد على رقم الهيدروجين للمحلول ولكى تكتمل الدائرة لابد من اتحاده مع قطب آخر وهو قطب الكالوميل القياسى وبالتالي تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



. . . القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2 / \text{H}^+} + E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.05916 \text{ pH} + E_{\text{Calomel}} \text{ عند درجة ٢٥ م .}$$

$$\text{PH} = \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}} (\text{redu.})}{0.05916}$$

ولكن قيم $E_{Calomel}$ وجهد الخلية E_{Cell} معرفة وبالتالي يمكن معرفة قيمة pH للمحلول المراد قياسه .

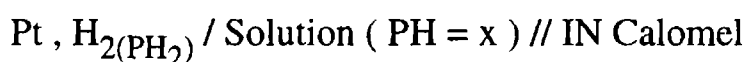
العوامل التى تؤثر على قطب الهيدروجين وتجعله غير عكسى :

١ - يتأثر قطب الهيدروجين بالشوائب الفلزية مثل $H_2 S$, $Ag H_3$ وغازات أخرى ويسلك سلوك غير عكسى ولذلك يجب إشعال تيار من الهيدروجين النقى حول القطب . ويحضر غاز الهيدروجين النقى من تفاعل الحامض مع الخارصين وبين الغاز فى محلول قلوئى من برمنجنات البوتاسيوم للتخلص من الشوائب وفى محلول البروجالول القلوئى للتخلص من الأكسجين ثم فى محلول مخفف من حامض الكبريتيك للتخلص من أى رذاذ قلوئى ثم فى الماء للتخلص من أى أثر حمض ثم فى عينة صغيرة من المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى ثم بعد ذلك فى المحلول ذاته .

٢ - لا يمكن استعمال قطب الهيدروجين فى المحاليل التى تتأثر كيميائياً بالغاز فلا يجوز استعماله فى المحاليل المؤكسدة مثل النترات والكلورات والبرمنجنات والبيكروبوما وأملاح الحديدك .

٣ - لا يمكن استخدام المحاليل التى تحتوى على أيونات الفلزات النبيلة مثل الذهب والفضة والزرئبق .

لتوضيح حساب الهيدروجينى من قطب الهيدروجين نأخذ هذا المثال :



$$E_{Cell} = 0.5164 \text{ Volt at } 25^\circ C. \quad E_{Cell} = E_{H_2 / H^+} + E_{Calomel}$$

$$E_{H_2 / H^+} = E_{Cell} - E_{Calomel} = 0.5164 - 0.2800$$

$$E_{H_2 / H^+} = 0.2364 \text{ Volt.}$$

ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية المقاسة لتعيين الرقم الهيدروجينى تعتمد كذلك على ضغط الهيدروجين الخارج من المحلول والضغط البارومتري لغاز الهيدروجين .

نجد أن الضغط البارومتري = ضغط الهيدروجين + ضغط بخار الماء .

. . ضغط الهيدروجين = الضغط البارومتري - ضغط بخار الماء

$$P_{\text{barometer}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

ولكن : $P_{\text{barometer}} = 754.1 \text{ mm Hg}$ $P_{\text{H}_2\text{O at } 25^\circ\text{C}} = 23.8 \text{ mm Hg}$

$$P_{\text{barometer}} = 754.1 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{H}_2} = 730.3 = \frac{730.3}{760} = 0.961 \text{ atm}$$

ولكن : $P_{\text{H}_2} = 0.2364$, $P_{\text{H}_2} = 0.9611 \text{ atm}$.

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0.05916 \text{ pH} + \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.961$$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0.05916 \text{ pH} + 0.0298 \log_{10} 0.961$$

$$0.2364 = 0.05916 \text{ pH} + 0.02980 (- 0.01728)$$

$$0.2364 = 0.05916 \text{ pH} - 0.0005$$

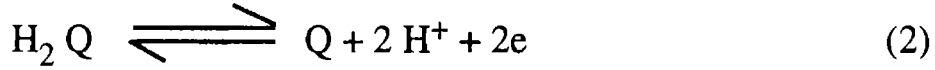
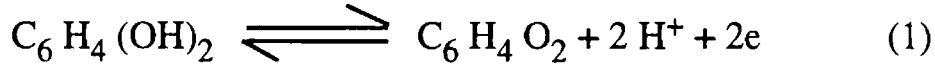
$$0.05916 \text{ pH} = 0.2364 + 0.0003 \quad \text{pH} = \frac{0.05916}{2}$$

ونجد أن الضغط الصحيح بالنسبة للقوة الدافعة الكهربائية ذى قيمة صغيرة جداً .

قطب الكوبنهدرون

وهذا القطب يستخدم فى تعيين الرقم الهيدروجينى للمحاليل . ويتكون القطب السالب من سلك من البلاتين أو الذهب ثم يغمس فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى بشرط أن يكون هذا المحلول مشبع بالمركب العضوى الشحيح الذوبان وهو الكوبنهدرون .

ونجد أن الكوبنهدرون عبارة عن خليط متساوى التركيز من الكوبنهدرون والكونيين ونجد هذا عند إذابته فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى . ويمكن تمثيل تفاعل القطب بالمعادلة الآتية :



ويعتبر قطب الكوبنهيدرون قطب أكسدة واختزال .

∴ جهد قطب الكوبنهيدرون يعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln \frac{A_{H^+}^2 A_Q a_{H^+}^2 \cdot a_Q}{2_{H_2Q} a_{H_2Q}} \quad (3)$$

E_Q = جهد الكوبنهيدرون للأكسدة والاختزال

E°_Q = الجهد القياسى للكوبنهيدرون

E_{H^+} = نشاط أيونات الهيدروجين فى المحلول

a_{H_2Q} = نشاط الكوبنهيدرون a_Q = نشاط الكوبنيون

$a_Q = a_{H_2Q}$ ولكن نجد أن :

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln a_H^2 + \quad (4)$$

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (5)$$

$$E_Q = E^\circ_Q - 0.05916 \log_{10} H^+ \quad (6)$$

$$E_Q = E^\circ_Q + 0.05916 \text{ pH} \quad (7)$$

معنى ذلك أن جهد هذا القطب يعتمد على رقمه الهيدروجينى للمحلول المراد

قياسه وبمقارنة جهد قطب الكوبنهيدرون وقطب الهيدروجين أمكن حساب E°_Q .

(أكسدة) $E^\circ_Q = -0.6994 \text{ Volt}$ (اختزال) $E^\circ_Q = 0.6994 \text{ Volt}$ عند درجة ٢٥ م.

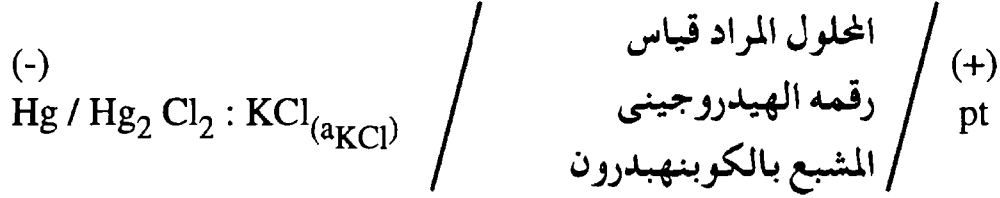
ولقياس رقم الهيدروجين للمحاليل نوصل قطب الكالوميل مع قطب

الكوبنهيدرون ونجد أن وضع قطب الكوبنهيدرون فى الخلية يعتمد على pH المحلول

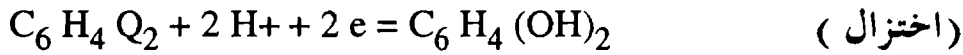
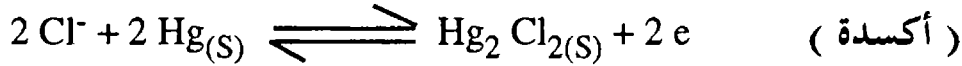
المراد قياسه .

الوضع الأول :

عند pH أقل من 7.1 نجد أن قطب الكالوميل يحدث له أكسدة وقطب الكوبنهايدرون يحدث له اختزال ويصبح الوضع هو :



والتفاعل الذى يحدث فى الخلية يمكن تمثيله على النحو التالى :



$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Calomel}} + E_Q = E_{\text{Calomel}} - E_Q$$

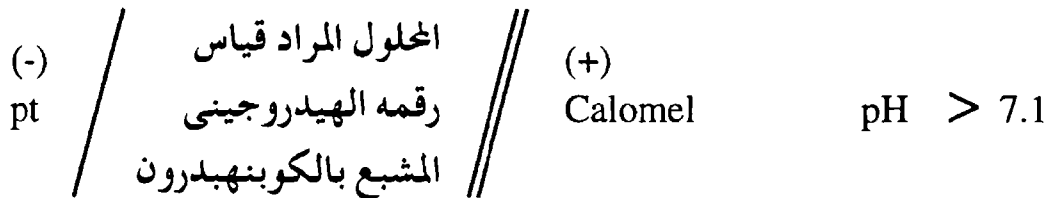
$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Calomel}} - E^\circ_Q - 0.05916 \text{ pH}$$

$$E_{\text{Cell}} = - 0.2420 + 0.6994 - 0.05916 \text{ pH}$$

$$0.05916 \text{ pH} = 0.4574 - E_{\text{Cell}} \quad \therefore \text{pH} = \frac{0.4574 - E_{\text{Cell}}}{0.05916}$$

الوضع الثانى :

عند pH أكبر من 7.1 نجد أن قطب الكالوميل يحدث له اختزال وقطب الكوبنهايدرون يحدث له أكسدة .



$$E_{\text{Cell}} = E_Q + E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ + 0.05916 \text{ pH} + E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{Cell}} = - 0.6994 + 0.05916 \text{ pH} + 0.242 = - 0.4574 + 0.05916 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{0.4574 - E_{\text{Cell}}}{0.05916}$$

ومن المشاهدات العملية وجد أن قيمة E موجبة عندما يكون الكوبنهايدرون قطباً موجباً وسالبة عندما يكون قطب الكوبنهايدرون سالباً .

الوضع الثالث :

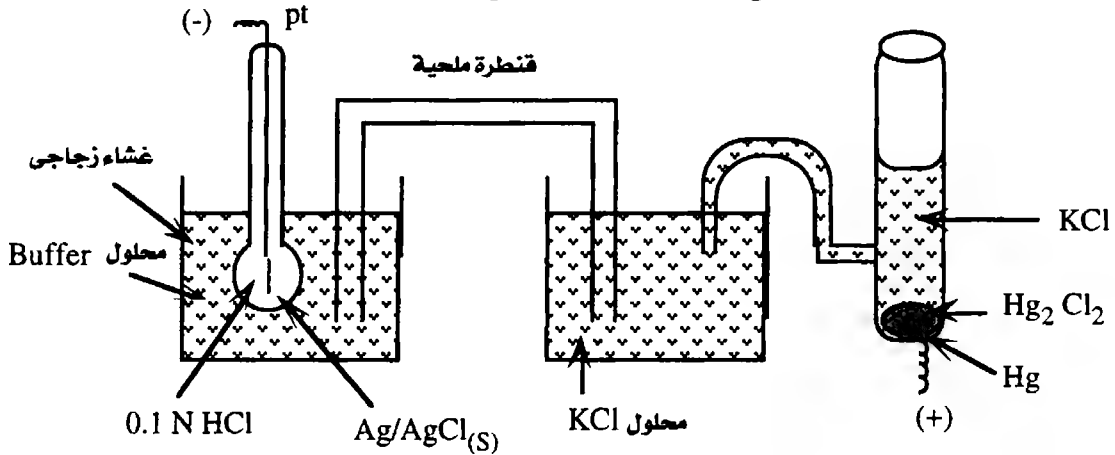
وعند قيمة $pH = 7.1$ نجد أن قيمة $E = 0$ وبالتالى تستخدم أى معادلة من المعادلتين السابقتين لتعيين pH للمحاليل بواسطة الكوبنهايدرون .
ويستخدم قطب الكوبنهايدرون فى الحالات التى لا يمكن أن يستخدم فيها قطب الهيدروجين .

القطب الزجاجى

لقد لاحظ العالم هابر عندما يوجد محلولين مختلفين فى الرقم الهيدروجينى ويفصلهما غشاء زجاجى ينشأ فرق جهد عند هذا الغشاء وقيمة هذا الجهد تعتمد أساساً على الاختلاف فى الرقم الهيدروجينى للمحلولين .
ومن القاعدة السابقة أمكن تصميم القطب الزجاجى الذى يكون فيه رقم الهيدروجين لأحد المحلولين ثابتاً والآخر متغير وكذلك يكون الجهد الناشئ للقطب يعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_Q = E^{\circ}_Q + 0.05916 \text{ pH at } 25^{\circ}\text{C}$$

والقطب الزجاجى يتكون من قطب الفضة وكلوريد الفضة $Ag, AgCl$ فى محلول HCl 0.1 الثابت فى رقمه الهيدروجينى وهذا المحلول يحفظ داخل الغشاء .



ويتصل القطب الزجاجى مع قطب الكالوميل بواسطة قنطرة ملحية

$Ag / AgCl(s) \text{ } 0.1 \text{ N HCl} / \text{Glass membrane} // \text{Calomel}$

المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى لتكوين الخلية :

$Ag / AgCl(s) \text{ } 0.1 \text{ N HCl} / \text{Glass membrane} // \text{Calomel}$

المحلول المراد رقمه الهيدروجينى

. . جهد الخلية تعطى بالمعادلة الآتية : $E_{Cell} = E_G + E_{Calomel}$

. . قيمة E_G يمكن تقديرها من القوة الدافعة الكهربائية للخلية وبالتالي فإن قيمة pH للمحلول يمكن تعيينها . ونجد أن هذا القطب مناسب لتقدير pH للمحاليل المختلفة .

ويعتبر القطب الزجاجي قطب عالمي لقياس pH للمحاليل ويحتوى على مدى واسع من القياس يبدأ من الصفر حتى pH تساوى 14 .

أمثلة محلولة

١ - إذا وضع قطب الهيدروجين فى محلول من فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينى $C_8H_5O_4K$ الذى يحتوى على pH تساوى 4 . وعند اتحاد قطب الهيدروجين مع قطب الكالوميل المشبع بمحاليل KCl وجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى 0.4765 Volt عند درجة ٢٥ م . وإذا استبدل محلول فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية بمحلول آخر فى نفس الخلية وجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى 0.7243 Volt عند نفس الدرجة . احسب pH المحلول الجديد .

الحل

$$(pH)_1 = \frac{E_{Cell} - E_{Cal}}{0.05916} \cong 4 \quad E_{Cal} = 0.2399 \text{ Volt}$$

$$(pH)_2 = \frac{0.7243 - 0.2399}{0.05916} \cong 8$$

٢ - عند اتحاد قطب الكوبنهايدرون الذى يحتوى على محلول غير معروف رقمه الهيدروجينى pH مع قطب الكالوميل (0.1 N) KCl وجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى 0.3395 Volts عند درجة ٢٥ م . احسب pH المحلول مع العلم أن :

$$E_{Hg/Hg_2Cl_2(S)} : KCl_{(0.1 N)} = - 0.337 \text{ Volt},$$

$$E^{\circ}_G = + 0.6994 \text{ Volt}$$

الحل

$$E_{Cell} = 0.6994 - 0.05916 \text{ pH} - 0.3338$$

$$\text{pH} = \frac{0.6994 - 0.3338 - 0.3398}{0.05916} \cong 0.45$$

٣ - إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

Ag / AgCl_(s) , HCl_(0.1 N) / Glass membrane // KCl (salt),

Buffer solution Hg₂ Cl_{2(s)} / Hg

تساوى 0.1120 Volt عند درجة ٢٥ م . وعند استبدال المحلول المنظم الذى له pH تساوى 4 بمحلول غير معروف رقمه الهيدروجينى وجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى 0.3865 عند نفس الدرجة . احسب الـ pH للمحلول المنظم الجديد مع العلم أن E_{Cal} عند درجة ٢٥ م تساوى 0.2415 Volt .

الحل

(أ) فى الحالة الأولى (المحلول المعروف قيمته pH)

$$E_G = E^\circ_G + 0.05916 \text{ pH at } 25^\circ\text{C} \quad \text{نجد أن :}$$

$$E_G = E^\circ_G + 0.05916 \times 4 = E^\circ_G + 0.2366$$

$$E_{\text{Cell}} = E_G + E_{\text{Calomel}} \quad E_G = E_{\text{Cell}} \quad \text{ولكن :}$$

$$E^\circ_G + 0.2366 = 0.1120 - 0.2415 \quad E^\circ_G + 0.2366 = - 0.1295$$

$$E^\circ_G = - 0.2366 - 0.1293 \quad E^\circ_G = - 0.3661$$

(ب) فى الحالة الثانية (المحلول غير المعروف قيمته pH)

$$E_G = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Cal}} = 0.3865 - 0.2415 = 0.1450$$

$$0.1450 = - 0.3661 + 0.05916 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{0.5111}{0.05916} \cong 8.6$$

المراجع

1. K. J. Laidler, **Reaction Kinetics**, I and II, Pergamon Press, Oxford 1970.
2. W. J Moore, **Physical Chemistry** 5th Ed., Longman Ltd, London 1972.
3. M. F. R. Mulcahy, **Gas Kinetics**, Nelson, London, 1973.
4. J. Nicholas, **Chemical Kinetics**, Harper and Row, London, 1976.
5. M. J. Pilling, **Reaction Kinetics**, Clarendon Press, Oxford, 1975.
6. H. Eyring, S.H. Lin, S.M. Lin, **Basic Chemical Kinetics**, John Wiley and Sons, New York 1980.
7. J. H. Espenson, **Chemical Kinetics and Reaction Mechanism**, McGraw - Hill Book Company, New York, 1981.
8. H. E. Avery, **Basic Reaction Kinetics and Mechanism**, The Macmillan Press Ltd, London, 1977.
9. S. W. Benson, **Thermochemical Kinetics**, John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.
10. H. E. Avery and D. J. Shaw, **Basic Physical Chemistry Calculations**, Butterworths and co. London, 1973.
11. A. K. Vijh, **Electrochemistry of Metals and Semiconductors**, Marcel Dekker, Inc., 1973.
12. Z. G. Alus, **Fundamentals of Electrochemical Analysis**, John Wiley and Sons. 1976.
13. R. Geef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, **Instrumental Methods in Electrochemistry**, John Wiley and Sons, 1985.

14. B. E. Conway and J. O'M Bockris, **Modern Aspects of Electrochemistry**. No. 11, Plenum Press, 1975.
15. R. N. Adams, **Electrochemistry at solid Electrodes**, Marcel Dekker, Inc., 1969.
16. A. J. Bard and L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**, John Wiley and Sons, 1st ed. 1980.
17. M. Whitfield and D. Jagner, **Marine Electrochemistry**, John Wiley and Sons, 1981.
18. J. Robbins, Inos in Solution, **An Introduction to Electrochemistry**, Oxford University Press, 1972.
19. C. W. Davies, **Ion Association**, William Clowes and Sons, 1976.
20. C. W. Davies, **Electrochemistry**. 1st Ed. William and Sons, 1967.

الملاحق

المصطلحات العملية

Kinetics	الحركات
Science Of Motion	علم الحركة
Dynamics	الديناميكا
Rate Of Reaction	سرعة التفاعل
Mechanism	ميكانيكية
Initial State	الحالة الابتدائية
Final State	الحالة النهائية
System	نظام
Closed System	نظام مغلق
Open System	نظام مفتوح
Flow System	نظام إنسيابي
Derivative	مشتقة
Order	رتبه
Pseudo	كاذب
Pseudo - First Order	تفاعل كاذب من الرتبة الأولى .
Meleculasity	الجزيئية .
Bimolecular	ثنائي الجزيئية
Termolecular	ثلاثي الجزيئية
Rate Constant	ثابت السرعة

Specific Rate Constant	ثابت السرعة النوعى
Constant	ثابت
Trial Method	طريقة المحاولة
The Differential Method	الطريقة التفاضلية
Complex Reactions	التفاعلات المعقدة
Parallal	متوازي
Side	جانبي
Consecutive	متعاقب
Comptitive	متنافسة
Reversible	عكسية
Coupled	مزدوجة
Catalytic	محفزة
Initiation	البدء
Propagation	الانتشار
Termination	الإنهاء
Branching Chain	سلسلة متشعبة
Explosion	إنفجار
Ignition	حرق
Activation Energy	طاقة التنشيط
Pre - Exponential Factor	العامل السابق للمقدار الأسى
Reactor	مفاعل

Stirring	تحريك
Theory	نظرية
Collision	تصادم
Product	ناتج
Activated	منشط
Degree Of Freedom	درجة الحرية
Frequency Factor	عامل التردد
Valleys	وديان
Saddle	مرتفع
Plateau	هضبة
Saddle Or Barrier	حاجز
Entropy	إنتروبي
Relaxation	الارتخاء
Flash Photolysis	الوميضي الضوئي
Shock Method	طريقة الصدمة
Half - Life	عمر النصف
Electrolysis	تحليل كهربائي
Corrosion	تآكل
Glase Electrode	قطب زجاجي
Calomel	كالوميل
Potentiometric Determination of pH	

قياس الأس الهيدروجيني للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب

Salt Bridge	قنطرة محلية
Hydrogen Electrode	قطب الهيدروجين
Standard Potentials	الجهد القياس
Concentration Cells	خلايا التركيز
Chemical Cell	خلية كيميائية
Transference	انتقالية
Liquid Junction	اتصال السائل
The Junction Potential	جهد الاتصال
Electrochemical Cell	خلية كهروكيميائية
Application	تطبيقات
Oxidation - Reduction Electrodes	أقطاب الأكسدة والإختزال
Metal Electrodes	أقطاب معدنية
Amalgam Electrodes	أقطاب مملغمة
Gaseous Electrodes	أقطاب غازية
Standard Cell	خلية قياسية
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Reversible And Irreversible Cell	خلية عكسية وغير عكسية
Electromotive Series	السلسلة الكهروكيميائية
Conductance	التوصيل
Resistance	المقاومة
Current	تيار

Dielectric Constant	ثابت العزل
Electric Field Intensity	شدة المجال الكهربائي
Electrolytic Dissociation	التفكك الإلكتروليتي
Ionization Theory	نظرية التأين
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربائية
Equivalent Conductance	التوصيلة المكافئة
Ionization Potential	جهد التأين
Potential (Electric)	الجهد الكهربائي
Quantity of Electricity	الكمية الكهربائية
Resistance	المقاومة
Conductivity Cells	خلايا التوصيل
Ion - Association	التجمع الأيوني
Degree of Dissociation	درجة التفكك
Transport Numbers	أعداد الانتقال
The Charge Density	كثافة الشحنة
Anode and Cathode	القطب الموجب والسالب

جدول (١) بعض الثوابت الفيزيائية
بوحدة SI

الثابت	الرمز	القيمة والوحدة
سرعة الضوء	c	$2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Coloumb}$
كتلة الإلكترون	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg.}$
قوة التجاذب	G	$1.660 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg.}$
كتلة البروتون	m_p	$1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg.}$
ثابت بولتزمان - ستيفان	δ	$5.669 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
ثابت بولتزمان	$K = R/NA$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
ثابت بلانك	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J. S}$
ثابت أفوجادرو	NA	$6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت فارادى	F	$9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
ثابت الغاز	R	$8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

جدول (٢) معاملات التحويل

الكمية	الكمية	تعريفها بوحدة SI
الطول	انجستروم	$10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$
الحجم	التر	$10^{-3} \text{ m}^3 = \text{dm}^3$
الضغط	ضغط جو	$1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
	ملم زئبق	$1.333 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$
طاقة التنشيط	سعر	4.184 J
درجة الحرارة	درجة مئوية	$T = (t + 273.15) \text{ K}$
النتروجية	بواز	$100^{-1} \text{ Kg m}^{-1} \text{ S}^{-1}$
التركيز	مول لترا	$10^3 \text{ mol m}^{-3} = \text{mol dm}^{-3}$

جدول (٣) بعض الكميات وتعريفها
بنظام SI

الكمية	رمزها	الوحدة	تعريف الوحدة بنظام SI
القوة	F	نيوتن	kg m s^{-2} $= \text{J.m}^{-1}$
الضغط	P	باسكال	$\text{Kgm}^{-1}\text{S}^{-2}$ $= \text{Nm}^{-2}$
الطاقة	E	جول	$\text{kgm}^2 \text{S}^{-2}$
القدرة	P	واط	$\text{kgm}^2 \text{S}^{-3}$ $= \text{J S}^{-1}$
الشحنة الكهربائية	Q	كولوم	$\text{A} \cdot \text{S}$
فرق الجهد الكهربى	V	فولت	$\text{kg m}^2 \text{S}^{-3} \text{A}^{-1}$ $= \text{J A}^{-1} \text{S}^{-1}$
المقاومة الكهربائية	R	اوم	$\text{kg m}^2 \text{S}^{-3} \text{A}^{-2}$ $= \text{V} \cdot \text{A}^{-1}$
التوصيل الكهربى	C`	سيمنس	$\text{A}^2 \text{S}^2 \text{m}^{-2} \text{kg}^{-2}$ $= \text{As V}^{-1}$
السعة الكهربائية	C	فراڊ	$\text{A}^2 \text{S}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2}$ $= \text{A V}^{-1}$
التردد		هرتز	S^{-1}
الانترولى	S	-	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
معدل السرعة	r	-	$\text{mol m}^{-3} \text{S}^{-1}$
ثابت معدل السرعة	k	-	$\text{M}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{S}^{-1}$
طاقة التنشيط	E	عند الرتبة	Jmol^{-1}
معدل سرعة التصادم	Z	-	$\text{m}^{-3} \text{S}^{-1}$
منتوج الكم	Φ	-	بدون وحدة

جدول (٤) قيم التوصيل الأيوني المكافئ

لبعض الأيونات في الماء عند ٢٥ م°

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
١٩٧,٨	OH ⁻	٣٤٩,٨	H ⁺
٧٦,٣٥	Cl ⁻	٣٨,٦٦	L ⁺
٧٨,٢٠	Br ⁻	٥٠,١٠	Na ⁺
٧٦,٠	I ⁻	٧٣,٥٢	K ⁺
٧١,٣٤	NO ₃ ⁻	٧٧,٨٠	Rb ⁺
٥٥,٨٤	BrO ₃ ⁻	٧٧,٣٠	Cs ⁺
٤٠,٧٥	IO ₃ ⁻	٦٢,١	Ag ⁺
٦٧,٣	ClO ₄ ⁻	٧٣,٥	NH ₄ ⁺
٤٠,٩	Ac ⁻	٧٤,٧	Tl ⁺
٥٥,٤	F ⁻	٥٣,٠٦	Mg ²⁺
٥٤,٥	IO ₄ ⁻	٥٩,٥٠	Ca ²⁺
٦٤,٦	ClO ₃ ⁻	٥٠,٤٦	Sr ²⁺
٥٤,٦	HCO ₂ ⁻	٦٣,٦٤	Ba ²⁺
٤٤,٥	HOCO ₂ ⁻	٥٤	Cu ²⁺
٣٩,٨	ClCH ₂ CO ₂ ⁻	٥٣,٧	Ni ²⁺
٤١,٨	CNCH ₂ CO ₂ ⁻	٥٣,٥	Co ²⁺
٣٥,٨	C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻	٥٣,١	Mn ²⁺
٣٢,٦	C ₂ H ₇ CO ₂ ⁻	٥٩,٠	Zn ²⁺
٤٠,٢	HCO ₂ CO ₂ ⁻	٥٢,٧	Cd ²⁺
٣٢,٣	Benzoate ⁻	٦٩,٤٥	Pb ²⁺
٧٤,١٥	Ox ²⁻	٦٩,٦	La ³⁺
٨٠,٠	SO ₄ ²⁻	٦٩,٣٥	Nd ³⁺
٩٩,١	Fe (CN) ₆ ³⁻	٦٩,٩	Ce ³⁺
٨٣,٦	P ₃ O ₉ ³⁻	٩٩,٢	Co (NH ₃) ₆ ³⁺
١١٣,١	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	٤٤,٩	N (CH ₃) ₄ ⁺
٩٣,٧	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	٣٢,٦	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺

جدول (٥) قيم التوصيل الكهربى المكافئ لبعض
الأيونات فى المثلانول عند ٢٥م

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
٤٠,٢	F^-	١٤٣	H^+
		٣٩,٥	Li^+
٥٢,٣٥	Cl^-	٤٥,٦	Na^+
		٥٣	K^+
٥٦,٥	Br^-	٥٧,٤	Rb^+
		٦٢,٣	Cs^+
٦١	I^-	٥٠,٣	Ag^+
		٦٠,٥	Tl^{+4}
٦١	NO_3^-	٥٩	NH_4^+
		٦٩	Me_4N^+
٧٠	ClO_4^-		
		٥٤	Et_4N^+
٦٠	CNS^-		
		٤٤	$n-Pr_4N^+$
٣٦,٥	Ph_4B^-		
		٣٩,٤	$n-Bu_4N^+$
٤٧	$picrate^-$		
		٥٧,٦	Mg^{2+}
		٦٠	Ca^{2+}
		٥٩	Sr^{2+}
		٦٠	Ba^{2+}
		٥٩,٦	Zn^{2+}
		٥٧,٤	Cd^{2+}

جدول (٦) بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات

الإلكترونية عند ٢٥°م

المذيب	الكثافة	ثابت العزل	اللزوجة
الماء	٠,٩٩٧٠٧	٧٨,٥	٠,٠٠٨٩٣
الكحول المثلبي	٠,٧٨٦٦	٣٢,٦	٠,٠٠٥٤٥
الكحول الأثيلي	٠,٧٨٥١	٢٤,٣	٠,٠١٠٩
البنزين	٠,٨٧٣٧	٢,٣	٠,٠٠٦٠
الدايوكسات	١,٠٢٨٠	٢,٢	٠,٠١١٩٦
ثنائي كلوريد الأثيلين	١,٢٤٥٣	١٠,١	٠,٠٠٧٨٥
البيريدين	٠,٩٧٧٩	١٢,٠	٠,٠٠٨٨٢
الأسيتون	٠,٧٨٤٥	٢٠,٧	٠,٠٠٣٠٤
النيترو بنزين	١,١٩٨٦	٣٤,٥	٠,٠١٨١١
الفورمالدهيد	١,١٢٩٢	١٠٩,٠	٠,٠٣٣٠
حامض الكبرتيك	١,٨٢٥٥	١١٠,٠	٠,٢٤٥٤

فهرست الموضوعات

الموضوع	الصفحة
أولاً : الكيمياء الحركية	
* مقدمة	٥
* سرعة التفاعل	١٠
* العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل	١٣
* قانون السرعة	١٥
* الطرق العملية لقياس سرعة التفاعل	١٦
* رتبة وجزئية التفاعلات	١٨
* أمثلة	٢٠
* التفاعلات ذات الرتبة صفر	٢٣
* التفاعلات ذات الرتبة الأولى	٢٤
* أمثلة لتفاعلات الرتبة الأولى	٢٩
- التحلل الحرارى للأزوأيزوبروبان	٢٩
- تحلل خامس أكسيد النتروجين	٣٠
- تحلل البنزين ديازونيوم كلوريد	٣١
- تحلل خامس أكسيد النتروجين فى رابع كلوريد الكربون	
كمذيب	٣٢
* التفاعلات ذات الرتبة الثانية	٣٢
- النوع الأول $A + B \rightarrow$ ناتج	٣٢
- النوع الثانى $2A \rightarrow$ ناتج	٣٣
- وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية	٣٧
- فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية	٣٧

٣٨	* أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية
٣٨	- تحليل الأسيتالدهيد
٣٩	- التمييز القاعدي للأسترات
٣٩	* التفاعلات ذات الرتبة الثالثة
٤١	- وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثالثة
٤١	- فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة
٤١	* أمثلة لتفاعلات الرتبة الثالثة
٤٢	* فترة العمر الجزيئية لأي تفاعل
٤٤	* طرق تعيين رتبة التفاعل
٤٤	- طريقة التكامل
٤٥	- طريقة فترة العمر الجزيئية
٤٦	- طريقة العزل
٤٨	- طريقة التفاضل
٥٠	* التفاعلات المعقدة
٥٠	- التفاعلات المتوازية
٥٣	- التفاعلات المتتابعة
٥٧	- التفاعلات العكسية
٥٩	* تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل
٥٩	- معامل درجة الحرارة
٦٠	- معادلة أرهينيوس
٦١	- طاقة التنشيط والمتراكب المنشط
٦٣	- طبيعة المتراكب المنشط
٦٦	* نظرية الاصطدام في سرعة التفاعلات
٦٦	- نظرية الاصطدام للتفاعلات أحادية الجزيئية

- ٦٩ - نظرية الاصطدام للتفاعلات ثنائية الجزيئية
- ٧١ - النظرية الحركية للتفاعلات ثلاثية الجزيئية
- ٧٢ * التفاعلات المتسلسلة
- ٧٨ * التفاعلات فى المحاليل
- ٨٦ * أمثلة محلولة ومسائل

ثانياً : الكيمياء الكهربائية

- ١٠٧ * الخلايا الكهربائية
- ١٠٧ * الخلايا الجلفانية
- ١٠٩ * خلية دانيال
- ١١٠ * جهد القطب
- ١١١ * الخلية العكسية وغير العكسية
- ١١٢ * قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية
- ١١٤ * الخلايا القياسية
- ١١٤ * خلية وستون أو خلية الكادميوم
- ١١٥ * الخلية والقوة الدافعة الكهربائية
- * العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية للخللايا الجلفانية والطاقة
- ١١٨ الحرة ΔG
- ١٢٠ * تعيين جهد القطب
- ١٢٢ * قطب الكالوميل
- ١٢٤ * حساب جهود الأقطاب الفردية
- * حساب القوة الدافعة الكهربائية للخللايا من جهود الأقطاب
- ١٢٦ الفردية
- * العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية والخواص الديناميكية
- ١٣٠ الحرارية

- * استنتاج معادلة جهد القطب بواسطة الخواص الديناميكية الحرارية (معادلة نرنست) ١٣٣
- * تعيين جهد القطب القياسى ١٣٥
- * تعيين جهد قطب الخارصين القياسى ١٣٥
- * السلسلة الكهروكيميائية ١٣٧
- * تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب ١٤٠
- * تطبيق معادلة نرنست لحساب القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية ١٤٢
- * جهود الأقطاب وثوابت الاتزان ١٤٤
- * أنواع الأقطاب ١٤٨
- الأقطاب المعدنية المغموسة فى محلول من أيوناتها ١٤٨
- الأقطاب المملغمة ١٥٠
- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية ١٥٢
- قطب اليود ١٥٣
- قطب البروم ١٥٣
- قطب الهيدروجين ١٥٣
- قطب الكلور ١٥٥
- قطب الأكسجين ١٥٥
- أقطاب الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان ١٥٦
- الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أكاسيدها شحيحة الذوبان ١٥٨
- أقطاب الأكسدة والاختزال ١٥٩
- * الخلايا الكهروكيميائية ١٦٦
- * الخلايا الكيميائية ١٦٦

- ١٧٢ * تطبيقات على الخلية الكيميائية غير الانتقالية.....
- ١٧٤ * الخلية الكيميائية الانتقالية.....
- ١٧٥ * خلايا التركيز.....
- ١٧٦ * خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية.....
- ١٧٩ * خلايا التركيز الالكتروليزية غير الانتقالية.....
- ١٨٢ * خلايا التركيز الانتقالية.....
- ١٩٠ * جهد الاتصال.....
- ١٩٤ * تطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية.....
- ١٩٦ * الجهود القياسية وثوابت الاتزان.....
- ١٩٩ * حاصل الإذابة والقوة الدافعة الكهربائية.....
- ٢٠٣ * قياس رقم الهيدروجين للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب....
- ٢٠٣ * قطب الهيدروجين.....
- ٢٠٥ * العوامل التي تؤثر على قطب الهيدروجين وتجعله غير عكسي
- ٢٠٦ * قطب الكوبنهايدرون.....
- ٢٠٩ * القطب الزجاجي.....
- ٢١٢ * المراجع.....
- ٢١٦ * الملاحق.....
- ٢٢٧ * الفهرس.....

منتدى سور الأزبكية

WWW.BOOKS4ALL.NET

<https://www.facebook.com/books4all.net>

